

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri CHARCOSSET

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE

**Etude cinétique des réactions de formation de quelques chromites
Mise en évidence de leur mécanisme autocatalytique**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

1964
=

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. MESNARD, BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON ..	Minéralogie	SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTRE	Chimie industrielle	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE ..	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique générale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS de	
BERNARD	Physique industrielle	CECCATTY	Zoologie
NIGON	Astronomie	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Zoologie expérimentale	DUFAY Maurice ..	Physique de l'atmosphère
GAUTHIER Henri ..	Géologie générale	FRAISSE	Mathématiques
WAUTIER	Zoologie	LUBET	Physiologie
CHOPIN	Chimie biologique	PHILBERT	Physique nucléaire
CUEILLERON	Chimie	COHEN-ADAD	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	DAVID Louis	Géologie générale
EYRAUD Charles ..	Chimie physique appliquée	CHANEL	Psychophysiologie
		MAURY	Méthodes mathématiques de la physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GAUME	Physique	GAUTHIER Jean ...	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire	CHENEVOY	Géologie appliquée
FERON	Mathématiques	GINET	Zoologie
LAFORGUE	Physique	ASCH	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.	MICHEL Pierre ...	Minéralogie
UZAN	Physique S.P.C.N.	DUCET	Biologie végétale

MAITRES DE CONFERENCES

Mlle MAITROT	Physique	ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale	DESCOTES	Chimie organique
MM. GEVIN	Géologie générale	PICARD Philippe ..	Mathématiques
PONASSE	Mathématiques	LEMOIGNE	Botanique
d'INCAN	Physique	DEMARCO	Géologie générale
MARTEL	Mécanique	MICHEL Georges ..	Biochimie
LEFEBVRE	Mathématiques	LEBRETON	Biologie végétale
PERNET	Mathématiques	DAVID Jean	Biologie animale
CHERY	Physique	TOUSSET	Chimie propédeutique
BERGEON	Physique C.S.U.	FEUVRAIS Louis ..	Physique Electricité
Mlle GAUTHERON ..	Chimie biologique	PICARD Claude ...	Mathématiques
MM. MATHIEU	Mécanique des fluides	SCHMITT Roger ..	Physique M.P.C.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie |

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri CHARCOSSET

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE

**Etude cinétique des réactions de formation de quelques chromites
Mise en évidence de leur mécanisme autocatalytique**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 avril 1964 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, Président

MM. C. Eyraud, S.-J. Teichner, Y. Trambouze, Examineurs



A M. le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

en témoignage de mon respect

et de ma vive gratitude

A M. Y. TRAMBOUZE

Directeur de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

*en témoignage de mon respect
et de ma reconnaissance*

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Avant-propos

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1964 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, M. le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

Notre très sincère reconnaissance est acquise à M. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a dirigé notre étude et pris une part importante dans son orientation ainsi que dans l'interprétation des résultats obtenus.

Nous remercions M. TURLIER, Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, de l'attention constante qu'il a portée à notre travail.

La collaboration entre les différents services de l'Institut de Catalyse a été pour nous un concours précieux. A cet égard, nous nous devons de remercier plus particulièrement M. le Professeur TEICHNER pour avoir mis à notre disposition certains appareils, Mme IMELIK, chef du Service de Microscopie Electronique, M. URBAIN, chef du Laboratoire d'Analyses, et le personnel des Services techniques.

Nous remercions MM. les Professeurs C. EYRAUD et TEICHNER pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique, auquel nous témoignons notre très vive gratitude en la personne de son Directeur général, M. JACQUINOT, et de M. le Professeur FORESTIER, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, notre parrain de recherche.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire et de leur dire ici notre amicale gratitude.

Introduction

De nombreuses réactions dites « autocatalytiques », où participent des substances solides, présentent un accroissement de vitesse au cours du processus, ce qui se traduit par des courbes isothermes de vitesse d'allure sigmoïdale. Telles sont, entre autres, la décomposition thermique d'un grand nombre de sels, formiates et oxalates par exemple, la déshydratation de certains hydrates, la réduction d'oxydes métalliques par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone.

Deux hypothèses surtout ont été émises pour expliquer ce phénomène d'autoaccélération. La première, retenue par PAVLYUCHENKO (1), met en cause le développement de la zone réactionnelle, la réaction commençant par les centres les plus actifs du cristal pour s'étendre progressivement à toute sa surface. La seconde, exposée par EROFEEV (2), fait intervenir l'action catalytique du produit de réaction.

Les deux points de vue ont été conciliés par SAKOVITCH et BOLDYREV (3) et, à l'heure actuelle, il est très généralement admis que les réactions « autocatalytiques » sont catalysées par un produit solide qu'elles engendrent. Celui-ci agirait le plus souvent par déformation superficielle du réseau cristallin du composé initial.

Des données expérimentales relatives à ces réactions, on peut dégager certaines règles :

1) Il n'apparaît d'autoaccélération que pour une réaction engendrant un produit solide. Ainsi CVETKOV (4) a étudié la réduction par l'oxyde de carbone des oxydes de cuivre, de plomb et de zinc. Seule, la première de ces réactions, conduisant au cuivre solide, est autocatalytique. Les deux autres, qui engendrent respectivement du plomb liquide et du zinc gazeux, se font à vitesse continuellement décroissante.

2) L'effet d'autocatalyse peut être lié, non seulement à la cinétique, mais aussi au mécanisme de la réaction. Ainsi, SKRAMOVSKY, FORSTER et HUTTIG (5) ont montré que le sulfate de cuivre pentahydraté, cristallisé dans l'alcool, se dissocie en donnant directement le monohydrate ; mais le même pentahydrate, préalablement irradié aux rayons ultraviolets, se décompose d'abord en trihydrate qui ne se transforme qu'ultérieurement en monohydrate. Sous l'action du rayonnement U.V., le pentahydrate a donné naissance à des noyaux de trihydrate qui orientent la décomposition vers la formation de ce composé.

3) L'effet d'autocatalyse augmente lorsque le produit passe de l'état amorphe à l'état cristallisé, car il devient alors plus à même de perturber et d'orienter le réseau cristallin du composé initial. Ainsi, VOLMER et SEYDEL (6) ont montré que la présence de vapeur d'eau accélère la déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté en favorisant la transformation de l'oxalate anhydre amorphe en produit cristallisé. Dans le même ordre d'idées, CVETKOV (4) a trouvé que la silice amorphe formée lors de la réduction de l'orthosilicate de plomb par l'oxyde de carbone, ne catalyse que faiblement cette réaction.

4) Il est en principe possible d'accélérer une réaction « autocatalytique » en ajoutant au réactif le produit solide de la réaction responsable de l'effet autocatalytique. Cette expérience ne peut réussir que si a été créé, au cours du mélange, un contact à l'échelle quasimoléculaire entre le composé de départ et le produit ajouté. Ce n'est sans doute pas toujours le cas, et c'est peut-être pourquoi les résultats de telles études diffèrent parfois d'un auteur à l'autre. Certains chercheurs (7), par exemple, ont trouvé que la réduction de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène est accélérée par l'addition de cuivre à CuO, tandis que pour d'autres (8), le cuivre ajouté est sans effet sur la vitesse.

Mais si les réactions « autocatalytiques » étudiées sont nombreuses, et si certaines règles assez générales qui régissent cette cinétique particulière ont été découvertes, il faut noter qu'aucune ne correspond à un processus du type :



Pourtant, ces réactions procèdent souvent en plusieurs étapes intermédiaires, dont l'une peut être autoaccélérée, mais leur cinétique est généralement gouvernée par un processus de diffusion qui leur confère un caractère autoinhibé apparent ou réel.

La diffusion, nécessaire pour permettre à la réaction de se poursuivre malgré la formation d'une couche de produit final, doit être facilitée par l'emploi de produits de départ finement divisés et mis en très bon contact mécanique.

Dans ces conditions, il est possible que la cinétique globale de la réaction soit celle d'une étape intermédiaire de caractère autoaccéléré et on peut espérer alors catalyser l'ensemble de l'évolution, par accélération de cette étape particulière. C'est ce que nous nous sommes proposé de rechercher et d'étudier.

La synthèse des chromites par voie sèche, à partir de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de l'oxyde basique correspondant a été choisie pour cette étude. D'une part, il est connu depuis JANDER (9) qu'en présence d'oxygène, elle peut mettre en jeu plusieurs réactions intermédiaires. D'autre part, elle engendre des composés utilisés industriellement comme catalyseurs (10), qu'il est utile de savoir préparer à température aussi basse que possible, d'où l'intérêt éventuel de pouvoir la catalyser.

Nous décrirons en premier lieu les techniques expérimentales utilisées, les modes de préparation et propriétés physicochimiques des produits de départ. Puis, nous exposerons successivement les résultats obtenus dans l'étude de la synthèse du chromite de cuivre d'abord, du chromite de magnésium ensuite, des chromites de zinc, cadmium et nickel enfin, en nous efforçant de dégager les caractères communs ou particuliers à ces différentes réactions.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES DES PRODUITS DE DÉPART

A. — TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques employées sont celles classiquement utilisées dans l'étude des réactions à l'état solide. Elles sont décrites dans l'ordre de leur mise en œuvre au cours de chacune de nos études.

I. — Technique de mélange des oxydes

Une réaction entre solides se produit d'autant plus facilement qu'il y a contact plus intime entre les deux phases. Deux produits donnés doivent donc fournir un mélange d'autant plus réactif qu'ils sont mieux broyés et malaxés.

Pour cette opération, effectuée à sec, nous avons employé un broyeur rotatif en agate « Pulvérisette » de la firme Fritch. L'efficacité de ce type d'appareil a été soulignée par NAESER et SCHOLZ (11). L'utilisation d'agate, tant pour le mortier que pour le pilon, réduit au maxi-

mum l'abrasion. Un contrepoids coulissant permet d'exercer sur le pilon une force variable, qui a été choisie une fois pour toutes égale à 6 kg. Pour une quantité de mélange d'oxydes de l'ordre de 25 grammes, nous avons fixé le temps de broyage à 5 heures, après avoir vérifié qu'un traitement plus prolongé n'augmente pas notablement la réactivité de nos mélanges.

II. — Analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé l'appareil classique souvent décrit par ailleurs (12) (13) (14).

Toutes les expériences ont été conduites à la vitesse de chauffe de 10°/mn sur 2 grammes environ de produit tassé dans le bloc d'analyse.

La microanalyse thermique différentielle (15), préférable à bien des égards, n'a pu être appliquée avec succès à notre étude, car elle ne permet pas de déceler les phénomènes thermiques lents, tels que ceux auxquels nous avons affaire.

III. — Analyse radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction X de nos échantillons ont été obtenus par la méthode des poudres de Debye-Scherrer selon deux techniques, celle du diffractomètre à compteur et la technique photographique. La raie $K\alpha$ du cuivre a été utilisée. Les dispositifs expérimentaux ont déjà été décrits (13) (16) (17). CLAUDEL (18) a souligné les intérêts respectifs de chacune de ces techniques. La technique photographique est bien adaptée à nos problèmes, car elle nécessite très peu de produit et permet, par augmentation du temps de pose, de faire ressortir les raies floues et peu intenses.

D'une façon générale, si un résultat positif obtenu par diffraction des rayons X peut être considéré comme sûr, il faut, au contraire, bien se garder de conclure trop hâtivement à l'absence de telle ou telle phase dans un mélange.

IV. — Traitements thermiques des mélanges d'oxydes

Tous les chauffages isothermes ont été réalisés sur des échantillons pulvérulents placés, en couche d'épaisseur inférieure à 2 mm, dans des nacelles en quartz.

Cette façon d'opérer présente l'intérêt de garantir un contact parfait entre le système réactionnel et l'atmosphère ambiante, qui est susceptible de modifier profondément la cinétique d'une réaction à l'état solide (19).

La régulation de température a été assurée à $\pm 1,5^\circ$ près à 600°C .

V. — Analyses chimiques

Lorsqu'une réaction à l'état solide se fait sans dégagement gazeux, il n'existe que peu de moyens d'en suivre la progression (19) (20). Le plus couramment utilisé consiste à prélever des échantillons du mélange à étudier en cours de réaction, à dissoudre sélectivement, soit le produit formé, soit la partie non combinée d'un des produits de départ, et à doser l'élément passé en solution.

Cette méthode s'applique avec succès au cas de la synthèse des chromites par chauffage d'un mélange stoechiométrique d'oxyde de chrome et d'oxyde basique MO. Ce dernier est en effet quantitativement soluble en milieu acide dans des conditions où le chromite est inattaqué. Il est ainsi possible de déterminer la quantité d'oxyde basique libre d'un mélange MO - Cr_2O_3 partiellement combiné et la quantité de chromite formé s'en déduit par un calcul simple.

Dans certains cas particuliers, nous avons pu également doser l'oxyde de chrome non combiné.

Enfin, au cours des traitements thermiques à l'air de nos mélanges d'oxydes, une quantité généralement faible d'ions Cr^{3+} s'oxyde en Cr^{6+} . Nous l'avons dosée, car ce processus d'oxydation joue un rôle important dans le mécanisme réactionnel.

1) Dosage de l'oxyde MO libre.

50 à 100 mg du mélange à analyser sont placés dans une capsule de porcelaine en présence de 10 cm³ d'acide chlorhydrique environ N lorsque M = Cu, Mg, Zn, Cd et approximativement 4 N pour M = Ni. Un chauffage d'une demi-heure au bain-marie bouillant suffit à dissoudre l'oxyde basique.

L'ion M^{2+} est dosé dans la liqueur recueillie par filtration.

a) Cas du cuivre :

Le cuivre est dosé par électrolyse (21) sous un courant de 0,5 A à l'aide d'un appareil à anode tournante.

A la liqueur d'attaque chlorhydrique étendue à 200 cm³, on ajoute 1 cm³ d'acide sulfurique concentré, et 1,5 g de nitrate d'ammonium. L'ion NO₃⁻ est réduit à la cathode de préférence aux ions H⁺ et évite ainsi un dégagement d'hydrogène qui rendrait le dépôt métallique spongieux.

La cathode est pesée avant et après l'électrolyse, son augmentation de poids donne la quantité de cuivre contenue dans la solution. La précision du dosage est pratiquement celle des pesées.

b) Cas du magnésium, zinc, cadmium, nickel :

L'ion M²⁺ est dosé volumétriquement à l'E.D.T.A. 0,01 N en milieu faiblement ammoniacal.

Il se produit la réaction :



La fin de réaction est obtenue au moyen d'un indicateur de concentration de M²⁺ qui est le noir Eriochrome T pour le magnésium (22), le zinc (23) et le cadmium (24), la murexide pour le nickel (25). La précision du dosage est excellente à condition d'avoir soin de vérifier que l'eau utilisée lors des dilutions ne consomme pas de réactif.

2) Calcul du taux de réaction.

Supposons que le seul chromite formé réponde à la formule MCr₂O₄ et soit P mg le poids de l'échantillon de mélange MO - Cr₂O₃ partiellement combiné.

a) Cas du cuivre :

La masse atomique du cuivre est 63,5, la masse moléculaire de CuCr₂O₄ : 231,5.

Soit x mg la quantité de cuivre recueillie par électrolyse.

La quantité de chromite formée s'écrit :

$$(P - \frac{231,5}{63,5} \times x) \text{ mg}$$

soit exprimée en % :

$$100 - 364,5 \times \frac{x}{P}$$

b) *Cas du magnésium, zinc, cadmium, nickel :*

Soit $n \text{ cm}^3$ le volume d'E.D.T.A. 0,01 N utilisé.

Si A désigne la masse moléculaire de MCr_2O_4 , la quantité de chromite formée est de :

$$P - 0,01 \times n \times A$$

soit exprimée en % :

$$100 - \frac{nA}{P}$$

3) Dosage de l'oxyde de chrome libre.

Un moyen commode pour dissoudre l'oxyde de chrome est l'attaque par une solution neutre de bromate alcalin (26).

La réaction faite au bain-marie est assez rapide et correspond au schéma :



Le mélange à analyser est d'abord traité à l'acide chlorhydrique dilué qui élimine l'oxyde MO. Le résidu est pesé avant et après l'attaque par la solution de bromate, et sa perte de poids représente l'oxyde de chrome libre.

Si les quantités non combinées des oxydes MO et Cr_2O_3 exprimées en moles sont égales, cela prouve que le seul chromite engendré par réaction entre ces deux oxydes a pour formule MCr_2O_4 .

La validité du dosage suppose que la dissolution de l'oxyde de chrome soit sélective et qu'il n'y ait pas attaque du chromite dans les mêmes

conditions. Ceci est respecté pour $M = \text{Cu}$, mais ne l'est pas pour $M = \text{Mg}$.

4) Dosage colorimétrique de Cr^{6+} .

La faible quantité de Cr^{6+} contenue dans les mélanges $\text{MO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ou dans Cr_2O_3 seul chauffé à l'air, est dissoute par attaque à l'acide chlorhydrique dilué, et dosée par colorimétrie (réaction à la diphenylcarbazide) (27).

Soit Y mg la quantité de Cr^{6+} trouvée dans un poids P mg d'échantillon.

La masse atomique du chrome est 52, la masse moléculaire de l'oxyde chromique 152. La quantité de Cr_2O_3 oxydée exprimée en % s'écrit dans le cas de Cr_2O_3 seul :

$$Y \times \frac{152}{104} \times \frac{100}{P} = 146,1 \times \frac{Y}{P}$$

et dans celui d'un mélange $\text{MO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$:

$$Y \times \frac{152}{104} \times \frac{100}{P} \times \frac{A}{152} = 0,96 \times \frac{YA}{P}$$

A désignant comme précédemment la masse moléculaire du chromite MCr_2O_4 .

VI. — Analyse thermogravimétrique

Elle a permis l'étude des phases intermédiaires décelées au cours de la synthèse des chromites. Les expériences ont été conduites sur 50 mg environ de produit disposé en une couche de 1 à 2 mm d'épaisseur au maximum.

La balance utilisée est le modèle Electrono I Vacuum des micro-balances Sartorius. Elle fonctionne selon un principe de compensation automatique, c'est-à-dire que le couple produit par une variation de poids de l'échantillon est compensé par un couple antagonique électromagnétique.

Le fléau se compose de deux bras en quartz portés par deux fils tendeurs en platine irridié. A chacune de ses extrémités sont suspendus un fil et une nacelle également en quartz (figure 1). L'une des nacelles contient l'échantillon à étudier, dans l'autre on place un poids voisin de produit inerte. La charge maximum, nacelle comprise, est d'un gramme. La limite de sensibilité est le microgramme. La variation de

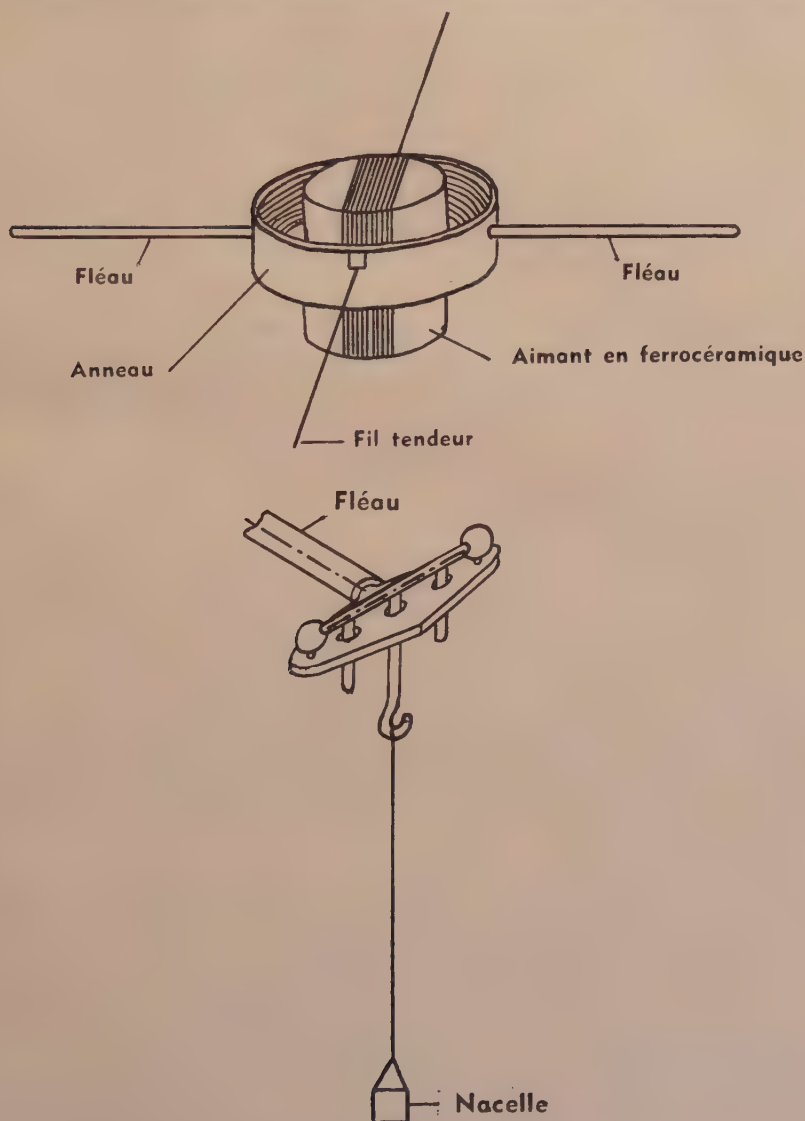


Figure 1. — Schéma de principe de la microbalance Sartorius

poids, lue sur un enregistreur MECI, type Speedomax, est de 10 milligrammes au plus pour une expérience faite sur la plus grande sensibilité de l'appareil.

La figure 2 schématise la balance en position de pesée. Les tubes latéraux sont en quartz. La mesure de température est faite à l'intérieur du tube laboratoire au niveau de la nacelle, grâce à un thermocouple platine-platine rhodié à 10 % de rhodium. Deux fours à circulation d'eau permettent, à l'aide d'un montage classique par régulateur Brion-Leroux, type Sensilab, d'atteindre la température désirée et de la maintenir constante à $\pm 1,5^\circ$ près à 600° C. Ils coulisent le long de deux tiges métalliques fixes et peuvent facilement être remplacés par des vases Dewar. En cours d'expérience, un ventilateur protège la balance des courants d'air chaud provenant des fours.

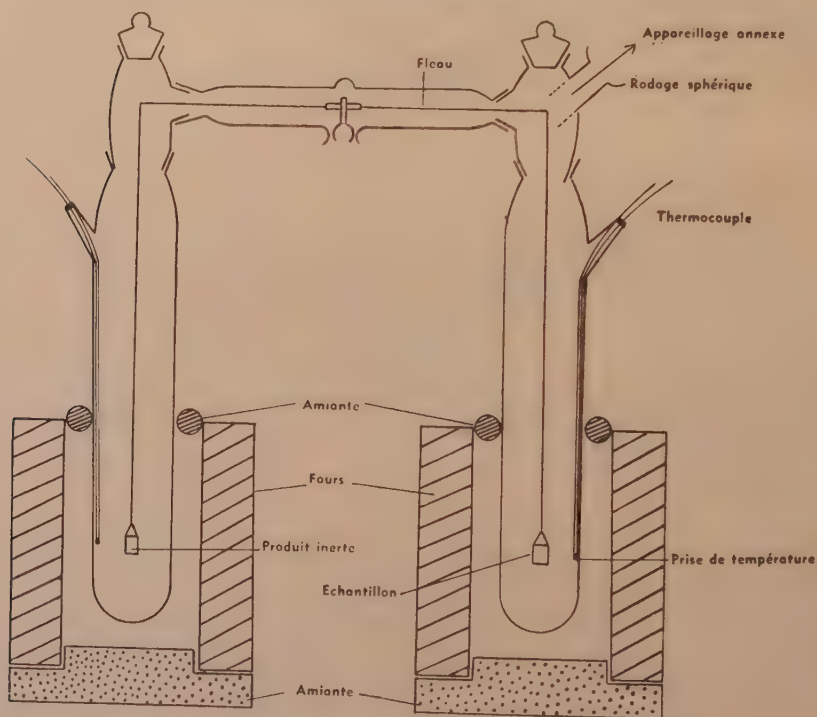


Figure 2. — Schéma de la balance en position de pesée

La balance est reliée directement par un rodage sphérique à un appareillage annexe, analogue à celui décrit par ANTOLINI (28). Il comprend une rampe à vide en pyrex ; une rampe à gaz sert à l'introduction des gaz par l'intermédiaire d'une valve de Fugassi. Une jauge

de McLeod spéciale permet de mesurer les pressions gazeuses depuis 10^{-5} jusqu'à 2 mm de mercure, les pressions supérieures sont lues sur un manomètre à mercure. Un vide dynamique de 10^{-5} mm de mercure peut être rapidement atteint dans l'appareil, et un vide statique prolongé de 10^{-4} mm de mercure peut y être maintenu. L'ensemble de l'appareillage repose soit sur le sol par l'intermédiaire de trois vis calantes, soit sur des tampons de caoutchouc lorsque les vis sont desserrées ; la sensibilité de la balance aux vibrations du sol est alors très faible. Une étude de l'influence des facteurs perturbant les mesures a été publiée par SANDSTEDE et ROBENS (29).

Le zéro de la balance sous vide est stable à 2 μg près à température ambiante constante, et varie réversiblement d'un μg environ par degré de variation de celle-ci.

La symétrie du montage permet, lorsque le contrepoids est placé dans les mêmes conditions que l'échantillon, de réduire considérablement l'erreur résultant de la poussée d'Archimède sous pression gazeuse, et de la poussée radiométrique tangentielle, sous vide de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure.

L'influence des courants de convection, au voisinage de la pression atmosphérique, devient d'autant plus notable que la température s'écarte davantage de la température ambiante, et elle se traduit en particulier par des oscillations de la courbe d'enregistrement. La symétrie du montage y remédie partiellement ainsi qu'un allongement des tubes et des fils de suspension qui permet en outre d'éloigner les fours de la balance et donc de diminuer la quantité de chaleur reçue par le fléau.

Parmi les reproches que l'on peut formuler à l'encontre de la microbalance Sartorius, celui de ne pas permettre une mesure de température au sein même de l'échantillon nous paraît un des plus importants.

B. — PREPARATION ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS DE DEPART

Les matières premières utilisées sont essentiellement les oxydes Cr_2O_3 et MO constituants des spinelles MCr_2O_4 . Mais, nous avons eu aussi à préparer les chromates MCrO_4 , dont le rôle sera mis en évidence au cours des chapitres suivants.

I. — Oxyde de chrome

Dans une étude préliminaire de la réaction entre les oxydes de chrome et de cuivre, nous en avons utilisé deux variétés : la première amorphe, la seconde cristallisée.

Seule cette dernière a été adoptée pour les recherches ultérieures effectuées à des températures où la phase amorphe est instable.

1) Oxyde amorphe.

Le gel obtenu par précipitation d'une solution de nitrate de chrome à l'aide d'ammoniaque, selon le mode opératoire de KOHLSCHUTTER (30) est ensuite séché à l'air par étapes successives à 50, 110 et 250° C. Cet oxyde se présente sous forme d'une poudre fine, très hygroscopique. Sa surface spécifique est de 230 m²/g, sa perte au feu de 15 %. Il est amorphe aux rayons X. Sa couleur sombre est l'indice d'un excès d'oxygène par rapport à la composition Cr₂O₃ (31) (32) (33).

2) Oxyde cristallisé.

Du bichromate d'ammonium Merck finement pulvérisé est décomposé par chauffage au bain de sable. Le résidu solide est chauffé 30 heures à l'air à 650° C, puis lavé à l'eau distillée de façon à dissoudre les dernières quantités présentes de bichromate et enfin séché à l'étuve à 110° C.

L'oxyde ainsi obtenu est vert. Son diagramme de diffraction X correspond à celui mentionné dans la littérature (34). Sa perte au feu est de 1 %, sa surface spécifique de 25 m²/g. Son isotherme d'adsorption d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (figure 3) a été déterminée à l'aide de l'appareil volumétrique souvent décrit (35) après un dégazage de 10 heures sous vide (10⁻³ mm de mercure) à 100° C. Une boucle d'hystérésis indique la présence de pores de rayons supérieurs à 120 Å.

II. — Oxydes basiques MO

1) Oxyde cuivrique.

Il peut être obtenu directement par addition progressive d'une solution de soude à une solution chaude de nitrate cuivrique, mais il retient

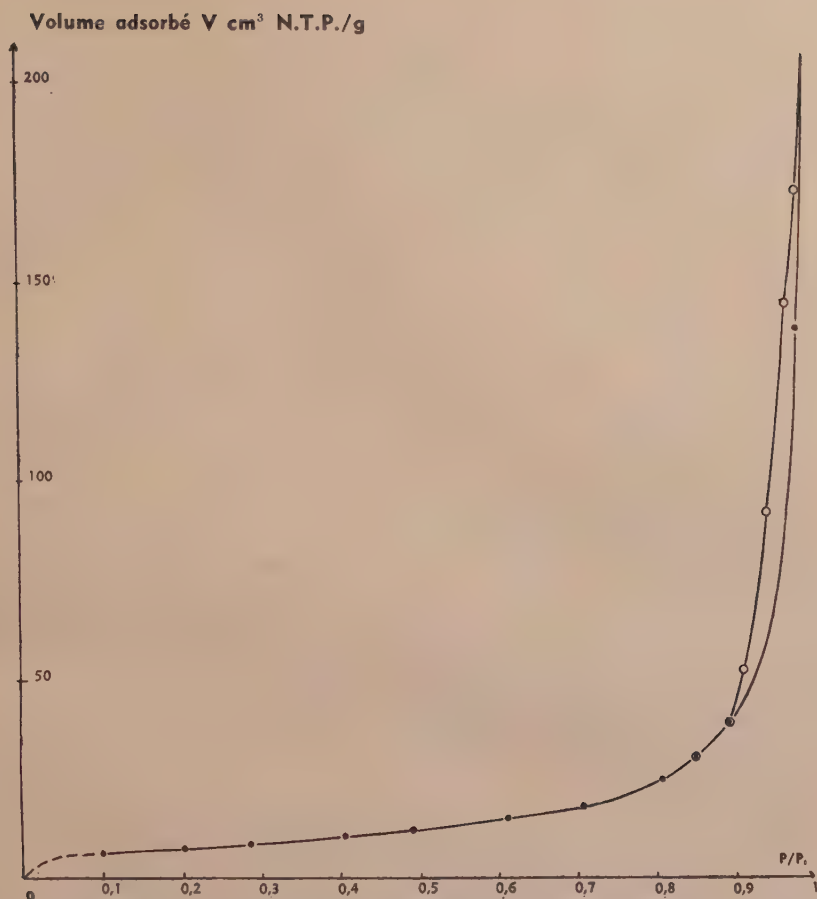


Figure 3. — Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'oxyde de chrome cristallisé ($t = -195^\circ \text{C}$)

alors en grande quantité les ions NO_3^- et Na^+ . La méthode suivante, plus longue, a l'avantage de donner un produit plus pur. Elle comporte deux étapes :

a) Préparation de l'hydroxyde de cuivre :

Il est précipité à basse température (5°C environ) d'une solution de nitrate de cuivre par la soude en excès, selon le mode opératoire de FRICKE et KUBACH (36), puis lavé à l'eau distillée et enfin séché à température ambiante en présence d'anhydride phosphorique.

b) Obtention de l'oxyde :

La tableau I donne la surface spécifique et la teneur en eau résiduelle de l'oxyde obtenu par décomposition de l'hydroxyde à diverses températures, jusqu'à poids constant.

TABLEAU I

Propriétés de l'oxyde de cuivre préparé à différentes températures

Température de préparation °C	Teneur en Na %	Surface m ² /g	Perte au feu %
110	0,01	62	5,4
150	—	47	3,2
250	—	42,5	2,1
350	—	35	0,97
450	—	13,5	0,43
650	—	3	0,12

Dès 400° C il apparaît une brusque diminution de la surface spécifique. Le facile frittage de CuO s'explique par son bas point de fusion, 1 064° C selon WOHLER et FOSS (37), 1 233° C selon ROBERTS et SMYTH (38).

2) Oxydes de magnésium, zinc, cadmium et nickel.

Le tableau II donne l'origine et quelques propriétés de ces divers produits qui présentent en outre des diagrammes de diffraction X identiques à ceux mentionnés dans les fichiers A.S.T.M. (39).

TABLEAU II

Définition des oxydes MgO, ZnO, CdO et NiO utilisés

Oxyde	Origine	Pureté % MO	Couleur	S m ² /g
MgO	Chauffage du produit R.P. 30 heures à l'air à 650° C	99	Blanc	25
ZnO	Décomposition de l'acétate dihydraté R.P. vers 300° C et chauffage ultérieur de 24 heures à l'air à 650° C	98,9	Gris blanc	3
CdO	Même méthode de préparation que pour ZnO	98,7	Brun	< 3
NiO	Décomposition du carbonate basique à 61 % NiO vers 300° C et chauffage ultérieur de 24 heures à l'air à 650° C	98,4	Gris vert	5

III. — Chromates neutres $M\text{CrO}_4$

Les tableaux III et IV donnent les méthodes de préparation et les principales caractéristiques des chromates de cuivre, magnésium, zinc, cadmium et nickel.

TABLEAU III

Chromates de cuivre et de magnésium

Produit	CuCrO ₄	MgCrO ₄																																
Préparation	Méthode de BRIGGS (40)	Déshydratation à l'air en pa- liers successifs à 70, 150 et 320° C en accord avec HILL, SOTH et RICCI (41) du pen- tahydrate obtenu selon la mé- thode de HENRICH (42).																																
Aspect	Poudre rouge brique insoluble dans l'eau	Poudre jaune orangé hygroscopique																																
Analyses chimiques	<table><tr><td></td><td>%</td><td>%</td><td>% perte</td></tr><tr><td></td><td>CrO₃</td><td>CuO</td><td>au feu</td></tr><tr><td>Théorie</td><td>55,7</td><td>44,3</td><td>13,4</td></tr><tr><td>Trouvé</td><td>56,3</td><td>44,0</td><td>13,7</td></tr></table>		%	%	% perte		CrO ₃	CuO	au feu	Théorie	55,7	44,3	13,4	Trouvé	56,3	44,0	13,7	<table><tr><td></td><td>%</td><td>%</td><td>% perte</td></tr><tr><td></td><td>CrO₃</td><td>MgO</td><td>au feu</td></tr><tr><td>Théorie</td><td>71,3</td><td>28,7</td><td>17,1</td></tr><tr><td>Trouvé</td><td>70,7</td><td>28,5</td><td>17,8</td></tr></table>		%	%	% perte		CrO ₃	MgO	au feu	Théorie	71,3	28,7	17,1	Trouvé	70,7	28,5	17,8
	%	%	% perte																															
	CrO ₃	CuO	au feu																															
Théorie	55,7	44,3	13,4																															
Trouvé	56,3	44,0	13,7																															
	%	%	% perte																															
	CrO ₃	MgO	au feu																															
Théorie	71,3	28,7	17,1																															
Trouvé	70,7	28,5	17,8																															
Diagramme de diffraction X	En accord avec les données de BRANDT (43)	Non mentionné dans la littérature																																
Conclusion	CuCrO ₄ et MgCrO ₄ ont un degré de pureté très satisfaisant																																	

TABLEAU IV

Chromates de zinc, cadmium et nickel

Produit	ZnCrO_4	CdCrO_4	NiCrO_4																					
Préparation	Méthode de BRIGGS (40)	Méthode de BRIGGS (40)	Méth. BRIGGS (40), suivie d'un chauffage de 2 heures à l'air à 700° C et d'un lavage à HCl																					
Aspect	Poudre jaune	Poudre jaune	Poudre gris noir																					
Analyses chimiques	<table><tr><td></td><td>% CrO_3</td><td>% ZnO</td><td>% perte au feu</td></tr><tr><td>Théorie</td><td>55,1</td><td>44,8</td><td>13,2</td></tr><tr><td>Trouvé</td><td>51</td><td>44,1</td><td>15</td></tr></table>		% CrO_3	% ZnO	% perte au feu	Théorie	55,1	44,8	13,2	Trouvé	51	44,1	15	<table><tr><td></td><td>% CdO</td><td>% perte au feu</td></tr><tr><td></td><td>56,2</td><td>10,5</td></tr><tr><td></td><td>56,9</td><td>11,5</td></tr></table>		% CdO	% perte au feu		56,2	10,5		56,9	11,5	Mise en solution très difficile, insoluble dans les acides
	% CrO_3	% ZnO	% perte au feu																					
Théorie	55,1	44,8	13,2																					
Trouvé	51	44,1	15																					
	% CdO	% perte au feu																						
	56,2	10,5																						
	56,9	11,5																						
Comportement thermique	Perte de poids de 3 % vers 250° C, puis palier de poids jusqu'à 400° C	Début de décomposition vers 300° C, puis palier de poids jusqu'à 500° C	Stable à l'air à 1 000° C																					
Diagramme de diffraction X	En accord avec les données de BRANDT (43)	En accord avec les données de BRANDT (43)	Non mentionné dans la littérature																					
Conclusions	ZnCrO_4 et CdCrO_4 contiennent sans doute un peu de chromate basique. De NiCrO_4 , on retiendra seulement qu'il se décompose au-dessus de 1 000° C.																							

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE L'OXYDE CHROMIQUE ET L'OXYDE CUIVRIQUE

La seule étude relative à cette réaction trouvée dans la littérature a été effectuée par KITTEL (44). Cet auteur a montré, par magnétochimie, que la combinaison des deux oxydes commence à 700° C et n'est complète qu'à haute température.

Ce manque de données bibliographiques nous a amené à rechercher d'abord les caractères généraux de la réaction afin de fixer les conditions d'une étude cinétique ultérieure.

A. — ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA REACTION

De l'oxyde cuivrique préparé à 110° C a été mélangé, comme il a été décrit au chapitre précédent, en proportions stoechiométriques, à l'oxyde de chrome amorphe, puis à l'oxyde cristallisé.

I. — Mélange oxyde de cuivre - oxyde de chrome amorphe

1) Etude en montée linéaire de température de 10°/mn.

La figure 4 donne les courbes obtenues par analyse thermique différentielle. La courbe I représente l'évolution du mélange des deux

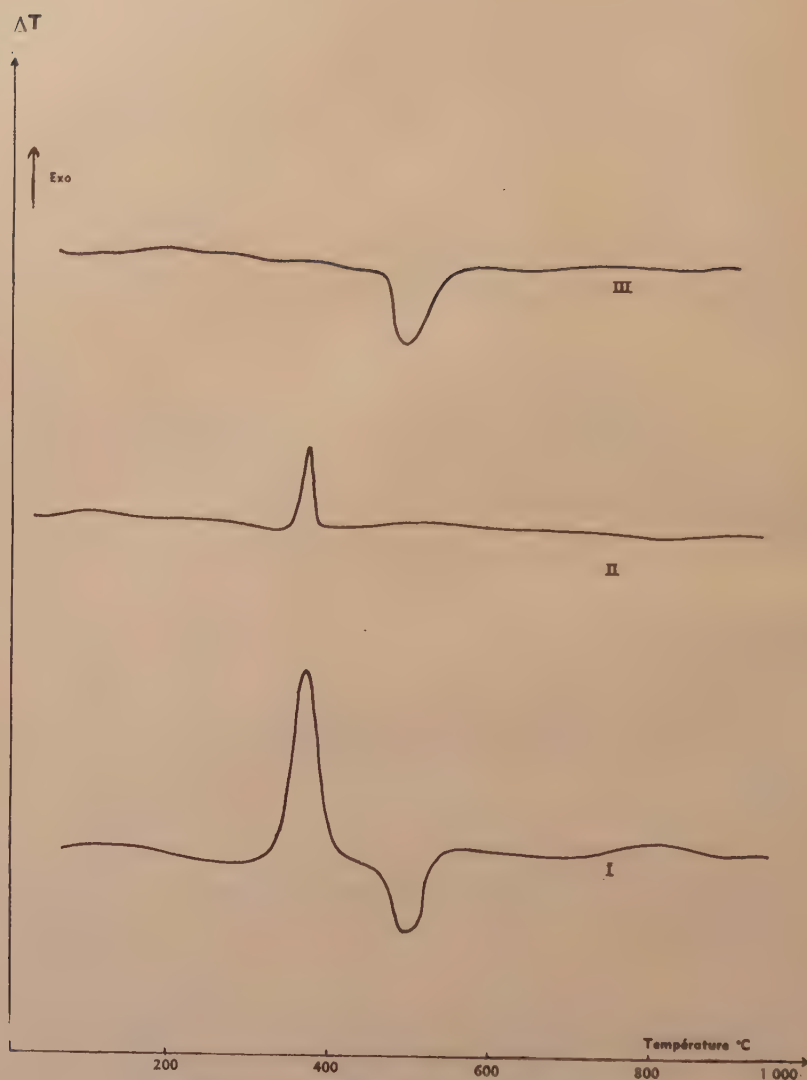
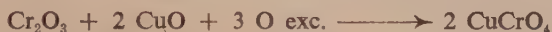


Figure 4. — Analyse thermique différentielle.
 Courbe I : mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ amorphe
 Courbe II : mélange Cr_2O_3 amorphe - kieselguhr
 Courbe III : mélange CuCrO_4 - kieselguhr

oxydes. Deux pics apparaissent : le premier, exothermique, correspond à la cristallisation de l'oxyde de chrome, comme l'ont montré BHATTACHARYVA et RAMACHANDRAN (45); le second, endothermique, ne semble pas avoir été signalé. Il est certainement lié à la présence de l'oxyde de cuivre, car, comme le montre la courbe II, il n'apparaît pas avec un mélange d'oxyde de chrome amorphe et de

kieselguhr. Il est intéressant de remarquer sur cette courbe que l'amplitude du pic de cristallisation est nettement plus faible que celle observée sur la courbe I, alors que la proportion d'oxyde de chrome dans les deux mélanges, pris en quantités égales, est la même. Cela conduit à admettre que l'effet exothermique de la courbe I doit être la résultante de deux phénomènes : la cristallisation de l'oxyde de chrome amorphe et sa combinaison avec l'oxyde cuivrique, en conséquence de l'effet Hedvall.

Cependant, cette réaction ne peut être la formation du chromite de cuivre. En effet, tout le cuivre contenu dans le produit d'une expérience arrêtée à 425° C se trouve sous forme soluble dans l'acide chlorhydrique dilué qui ne dissout pas le chromite. Ceci amène à envisager la formation de chromate de cuivre sous l'effet de l'oxygène excédentaire (O exc.) présent dans l'oxyde de chrome amorphe et selon la réaction :



La présence de chromate a été vérifiée par colorimétrie. La quantité d'oxyde de chrome sous forme oxydée est de 15 % à 425° C et de 0,5 % seulement à 600° C.

Enfin, l'analyse thermique différentielle d'un mélange de chromate de cuivre et de kieselguhr, à 15 % de chromate, a donné la courbe III de la figure 4 qui traduit la décomposition endothermique de ce sel vers 500° C.

Nous pouvons maintenant expliquer la courbe I obtenue avec le mélange des deux oxydes. Dans une première étape, il y a simultanément cristallisation de l'oxyde de chrome et formation de chromate de cuivre vers 375° C, puis vers 500° C formation de chromite de cuivre par décomposition du chromate (46). Il a été vérifié d'ailleurs, par une thermogravimétrie effectuée dans des conditions aussi voisines que possible de celles de l'analyse thermique différentielle, que cette dernière étape se traduit effectivement par une perte de poids.

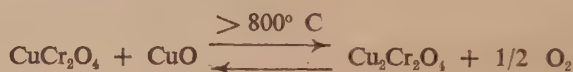
2) Etude à temps de réaction constant et à différentes températures.

Des échantillons du mélange des deux oxydes ont été chauffés pendant 24 heures à l'air à différentes températures. La quantité de chromite formé a été déterminée par dosage de l'oxyde de cuivre non combiné. La courbe I de la figure 5 rend compte des résultats obtenus. A partir de 600° C, elle présente une anomalie qui peut s'expliquer de la façon suivante.

Tout d'abord, l'oxyde chromique amorphe très réactif réagit dès 400° C et il y a simultanément formation et décomposition du chromate ainsi que cristallisation de l'oxyde de chrome non combiné. Il s'avère que l'oxyde ainsi engendré est peu réactif, environ deux fois moins que l'oxyde préparé par décomposition du bichromate d'ammonium, et ceci explique le ralentissement observé vers 600° C.

Les diagrammes de diffraction X des chromites cuivreux et cuivrique ont été publiés par STROUPE (47). L'analyse radiocristallographique a montré que le seul chromite formé jusqu'à 700° C est le chromite cuivrique CuCr_2O_4 noir. Le dosage des deux oxydes libres, selon la méthode indiquée au chapitre précédent, dans un échantillon du mélange initial partiellement combiné, a confirmé ce résultat.

Avec les mêmes techniques, nous avons trouvé qu'au-dessus de 800° C, il apparaît du chromite cuivreux $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ conformément aux conclusions des travaux de WOHLER (48) et de STROUPE (47). Ces auteurs ont en effet mis en évidence et étudié la réaction équilibrée :



La formation de chromite cuivreux explique le brusque accroissement de réactivité du mélange oxyde cuivrique - oxyde de chrome amorphe constaté au-dessus de 800° C.

II. — Mélange oxyde de cuivre - oxyde de chrome cristallisé

1) Etude en montée linéaire de température de 10°/mn.

La courbe d'analyse thermique différentielle n'indique aucun effet thermique apparent bien que la diffraction des rayons X montre que le mélange est entièrement transformé en chromite à 1 000° C.

2) Etude à temps de réaction constant et à différentes températures.

Les résultats obtenus après un chauffage de 24 heures à l'air sont consignés sur la courbe II de la figure 5.

Nous constatons que si l'oxyde chromique amorphe permet la formation de chromite à plus basse température que l'oxyde cristallisé, ce

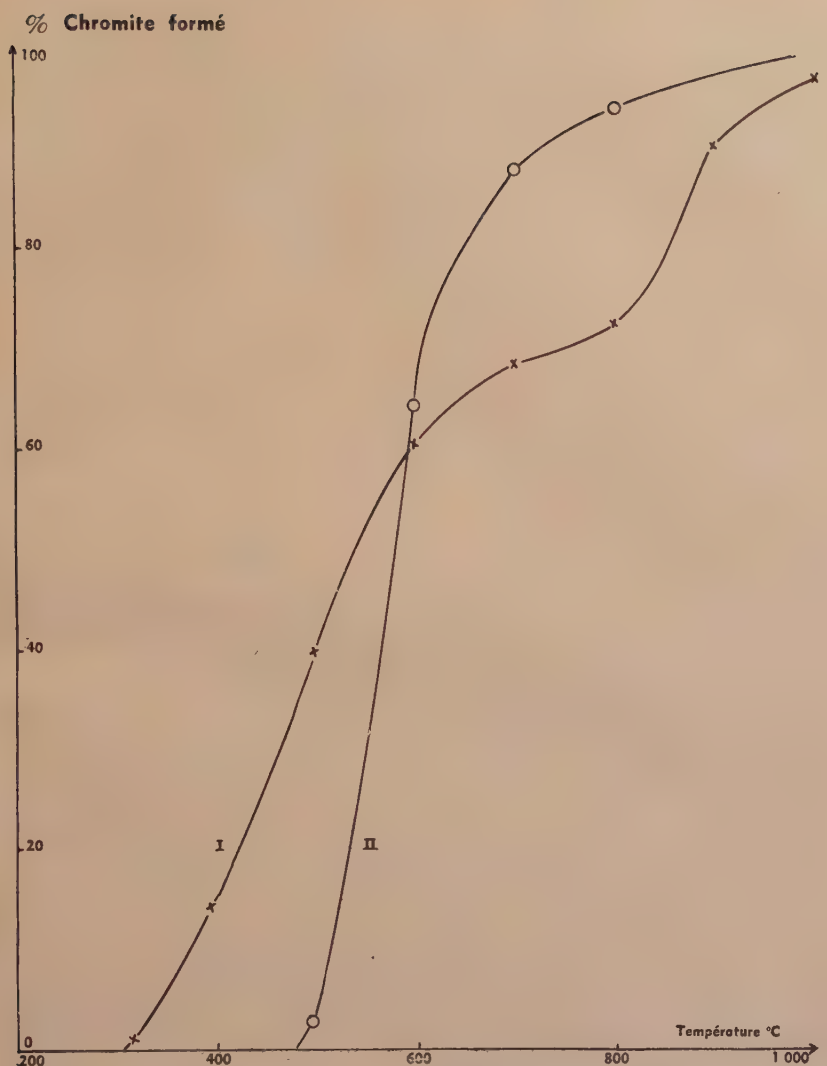


Figure 5. — Essais à temps de réaction de 24 heures à l'air
 Courbe I : mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ amorphe
 Courbe II : mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ cristallisé

dernier conduit plus facilement à un taux de transformation voisin de 100 % dans le domaine de température où il ne se forme que du chromite cuivrique.

La teneur en Cr^{6+} des échantillons du mélange des deux oxydes traités 24 heures à l'air à diverses températures a été déterminée en opérant comme il est indiqué au chapitre I. Les mêmes essais ont été effectués sur l'oxyde de chrome seul dans les mêmes conditions.

La figure 6 rend compte de ces expériences ; la courbe I est relative au mélange, la courbe II à l'oxyde de chrome. Il est visible que la quantité de Cr_2O_3 oxydée, d'une part est plus importante aux basses températures pour le mélange que pour l'oxyde de chrome, d'autre part présente sur la courbe I un maximum net à 300°C . Le chromate de cuivre commençant à se décomposer vers 350°C , ces résultats conduisent à admettre qu'une partie au moins de l'oxyde de chrome oxydé se trouve, dans le mélange, associée au cuivre sous forme de chromate de cuivre CuCrO_4 .

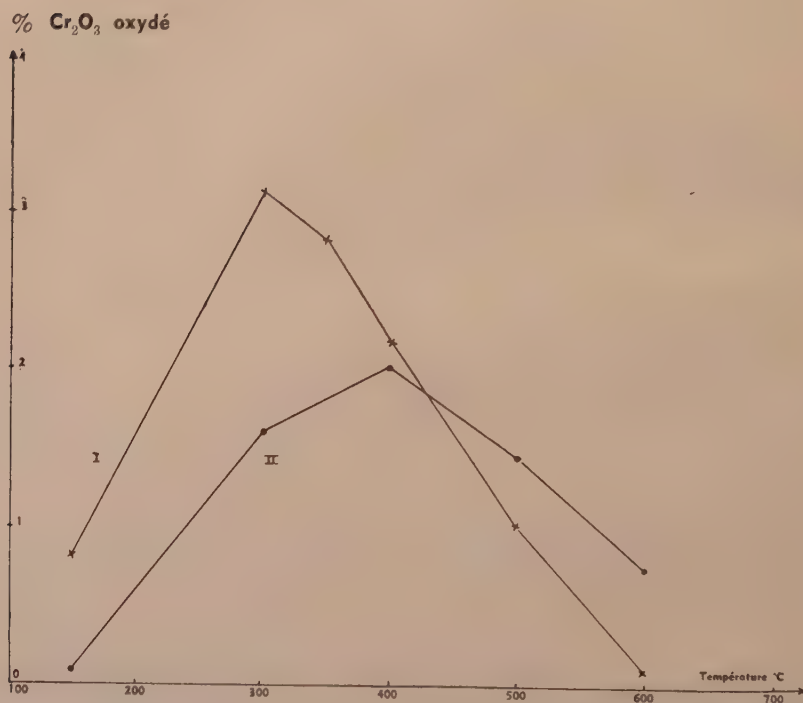


Figure 6. — Essais à temps de chauffe de 24 heures à l'air
 Courbe I : mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$
 Courbe II : Cr_2O_3 seul

Ceci permet de supposer que le mécanisme de formation du chromite de cuivre, avec formation intermédiaire de chromate, est le même que l'oxyde de chrome utilisé soit amorphe ou cristallisé. Avec ce dernier, cependant, la quantité de chromate formé, non plus à partir de l'oxygène excédentaire de l'oxyde de chrome, mais grâce à l'oxygène atmosphérique, est peu importante ; aussi n'observons-nous aucun effet décelable par analyse thermique différentielle.

Le rôle joué par le chromate est confirmé par le fait expérimental suivant. Le taux de chromite formé après 24 heures de chauffage à l'air (figure 5, courbe II) diminue pour des quantités croissantes d'échantillon traité. Il est maximum dans les conditions fixées au chapitre I, c'est-à-dire pour une couche de produit inférieure à 2 mm qui assure un contact satisfaisant avec l'oxygène atmosphérique.

III. — Influence de la nature de l'atmosphère

Que l'oxyde de départ soit amorphe ou cristallisé, l'analyse radio-cristallographique révèle qu'en opérant en l'absence d'oxygène, sous courant d'azote, par exemple, il se forme du chromite cuivreux gris à toutes les températures où la combinaison des deux oxydes est possible.

IV. — Conclusion

La synthèse du chromite de cuivre par réaction entre les oxydes chromique et cuivrique est possible à température bien plus basse que ne l'indiquait KITTEL.

Seul le chromite cuivrique se forme à l'air jusqu'à 700° C par un mécanisme faisant intervenir le chromate de cuivre comme phase intermédiaire.

A température supérieure à 800° C à l'air, ou à toute température où le mélange est réactif en absence d'oxygène, il apparaît du chromite cuivreux.

B. — ETUDE CINETIQUE DE LA SYNTHÈSE DU CHROMITE CUIVRIQUE

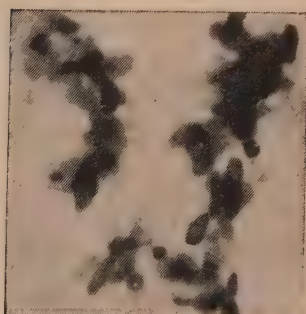
Pour effectuer cette étude, nous avons choisi l'oxyde de chrome cristallisé obtenu par décomposition du bichromate d'ammonium. Il présente, sur l'oxyde de chrome amorphe, le double avantage d'avoir une composition chimique mieux définie et de conduire plus facilement à une réaction complète.

De plus, pour n'employer que des produits ayant atteint leur structure définitive dans les conditions de nos expériences, nous avons utilisé de l'oxyde cuivrique préparé à 650° C à l'air et maintenu pendant

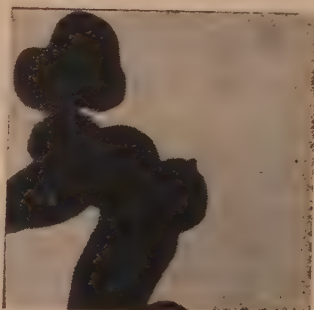
30 heures à cette température. Un mélange stoechiométrique des oxydes de chrome et de cuivre ainsi définis a été préparé dans les conditions décrites au chapitre I.

I. — Aspect microscopique des produits

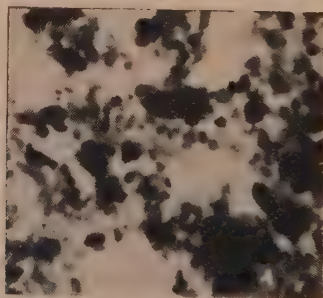
Des microphotographies des oxydes de départ et de leur mélange ont été prises au microscope électronique (figure 7). La taille moyenne des grains peut être évaluée à 6 000 Å pour l'oxyde cuivrique, 350 Å pour l'oxyde de chrome et 130 Å pour le mélange. L'examen de ces chiffres suffit à faire ressortir l'efficacité de la technique de broyage utilisée puisque le diamètre moyen des grains d'oxyde de cuivre a été réduit de 45 fois environ.



Cr_2O_3 ($\times 75\,000$)



CuO ($\times 25\,000$)



Mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$
($\times 75\,000$)

Figure 7. — Aspect microscopique des produits

De plus, il est impossible de distinguer sur le cliché du mélange les deux phases Cr_2O_3 et CuO .

II. — Isothermes de réaction

Les isothermes de réaction obtenues à l'air sont données par la figure 8. Le domaine de température est tel que le seul produit susceptible de se former est le chromite cuivrique. Il n'apparaît pas en-dessous de 550° C, même après un chauffage de 24 heures.

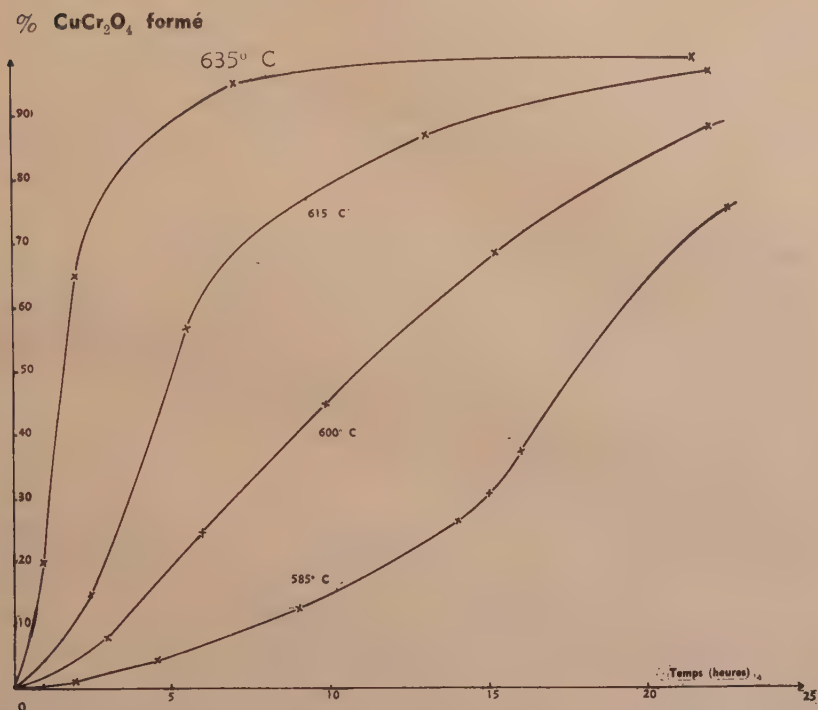


Figure 8. — Isothermes de réaction du mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Une période d'induction de 1 h 1/2 à 2 heures se manifeste à 585° C. Elle diminue lorsque la température augmente.

Il est assez inattendu de constater que la cinétique de la réaction a une allure autocatalytique nettement marquée, bien que la vitesse soit relativement modérée. Par analogie avec la décomposition des formiates de cuivre, étudiée par SCHUFFENECKER, TRAMBOUZE et PRETTRE (49) et qui présente le même aspect cinétique, ce phénomène catalytique a été attribué au produit de la réaction, c'est-à-dire au chromite.

III. — Influence d'une addition de chromite de cuivre

Pour vérifier cette hypothèse, il nous fallait étudier l'action du chromite sur la vitesse de réaction. Pour cela, nous avons préparé du chromite cuivrique pur, finement divisé, à partir du catalyseur d'Adkins obtenu par décomposition thermique du sel complexe $\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_4)\text{CrO}_4$ (50). Ce catalyseur est un mélange d'oxyde cuivrique et de chromite cuivrique. Un lavage à l'acide chlorhydrique dilué bouillant élimine CuO et laisse comme résidu une poudre fine et noire de chromite cuivrique que la diffraction des rayons X révèle être bien cristallisé. 10 % de ce produit ont été mélangés, manuellement, dans un creuset d'agate, à 90 % du mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome initial.

Les isothermes de réaction à l'air de ce nouveau mélange sont données par la figure 9. Il apparaît que la réaction n'est plus autocatalytique. Elle est plus rapide qu'en l'absence de chromite au départ et commence à température beaucoup plus basse. De plus, le chromite cuivrique est toujours le seul produit.

% CuCr_2O_4 formé

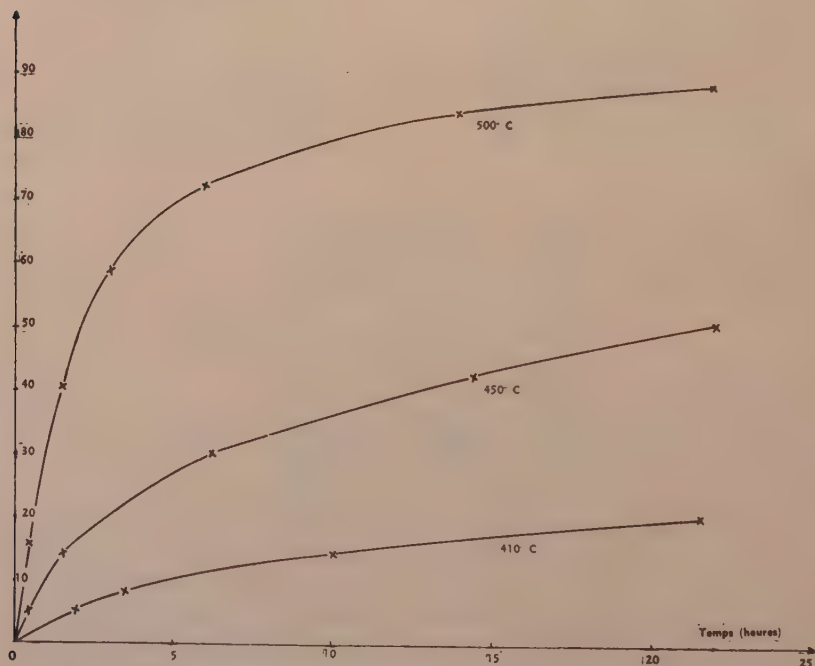


Figure 9. — Isothermes de réaction du mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ en présence de 10 % de chromite au départ

Si on ajoute seulement 1 % de chromite au mélange de départ, on obtient des résultats analogues dont rend compte la figure 10, mais les courbes traduisent encore un léger effet autocatalytique. Il y a catalyse par le chromite qui se forme en même temps que par celui ajouté. Ceci apparaît très nettement à 500° C. Au delà, une quantité relativement importante de chromite est formée rapidement, masquant ainsi le phénomène d'autoaccélération.

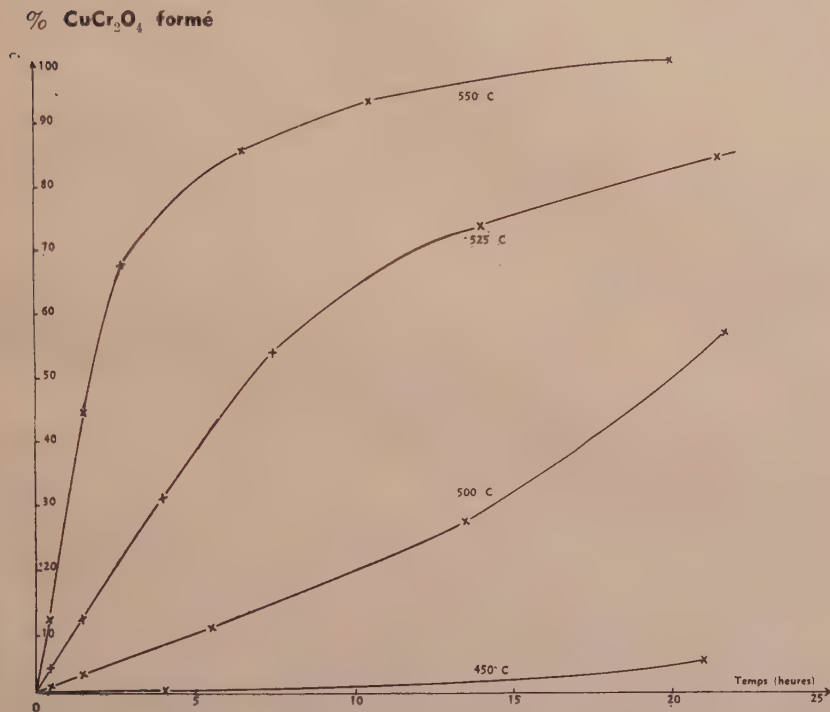


Figure 10. — Isothermes de réaction du mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ en présence de 1 % de chromite au départ

IV. — Influence du chromite formé « in situ »

Afin de préciser l'influence du chromite formé *in situ*, le mélange initial des deux oxydes a été soumis aux essais suivants :

1) Un échantillon a été chauffé à 585° C jusqu'à 10 % de réaction, puis le chauffage a été poursuivi à 635° C.

2) Inversement, un échantillon chauffé à 635° C jusqu'à 10 % de réaction a ensuite été soumis à un chauffage à 585° C.

Les isothermes obtenues sont données dans la figure 11 avec, en pointillé, celles normalement observées à 585 et 635° C.

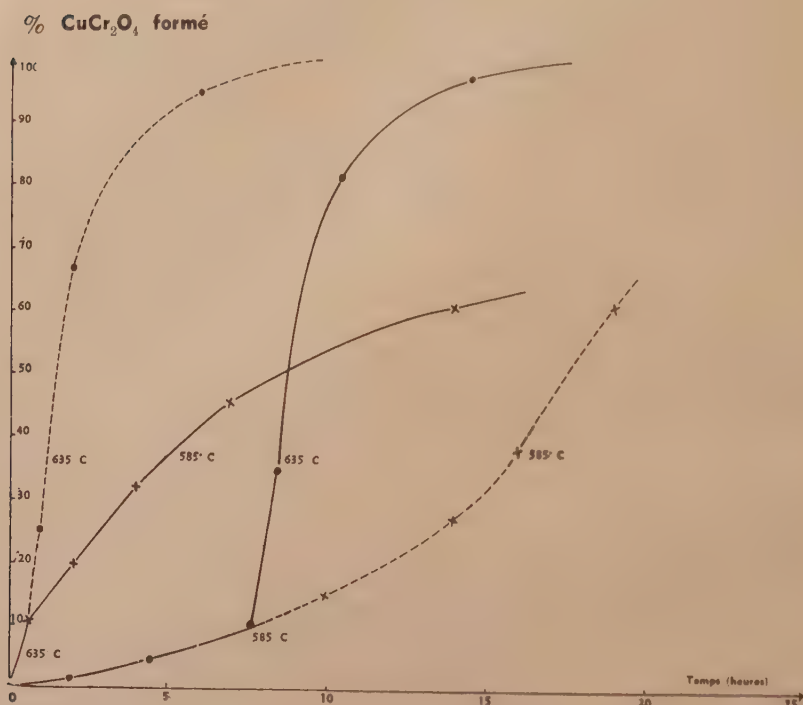


Figure 11. — Courbes traduisant l'influence du chromite produit in situ

Dans le premier cas, nous constatons que le prétraitement à 585° n'a pas modifié la vitesse de la réaction normalement observée à 635°. Dans le deuxième cas, les 10 % de chromite formé à 635° ont d'abord accéléré la réaction poursuivie à 585°.

Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que le nombre de germes de chromite augmente avec la température. A 635° la réaction s'amorce sur un plus grand nombre de points qu'à plus basse température. Pour le même taux de réaction de 10 %, le nombre de germes est plus grand à 635° qu'à 585°, d'où l'accélération observée lorsque la réaction démarrée à 635° est poursuivie à 585°. Le ralentissement observé au bout de quelques heures peut s'expliquer par un frittage des germes produits à 635°, ceux-ci étant plus concentrés que s'ils étaient produits à 585°.

Si l'échantillon prétraité à 585° est chauffé à 635°, au cours de la montée de température, il apparaît de nouveaux germes de chromite qui rendent le prétraitement sans effet sur la vitesse de réaction poursuivie à 635°.

V. — Energie d'activation de la réaction

Les isothermes de la figure 8 relatives au mélange des oxydes de chrome et de cuivre de départ admettent pour transformées linéaires des droites dérivant de la loi cinétique :

$$\frac{x}{100 - x} = k t^2$$

où x représente le taux de réaction exprimé en % et t le temps exprimé en heures (figure 12).

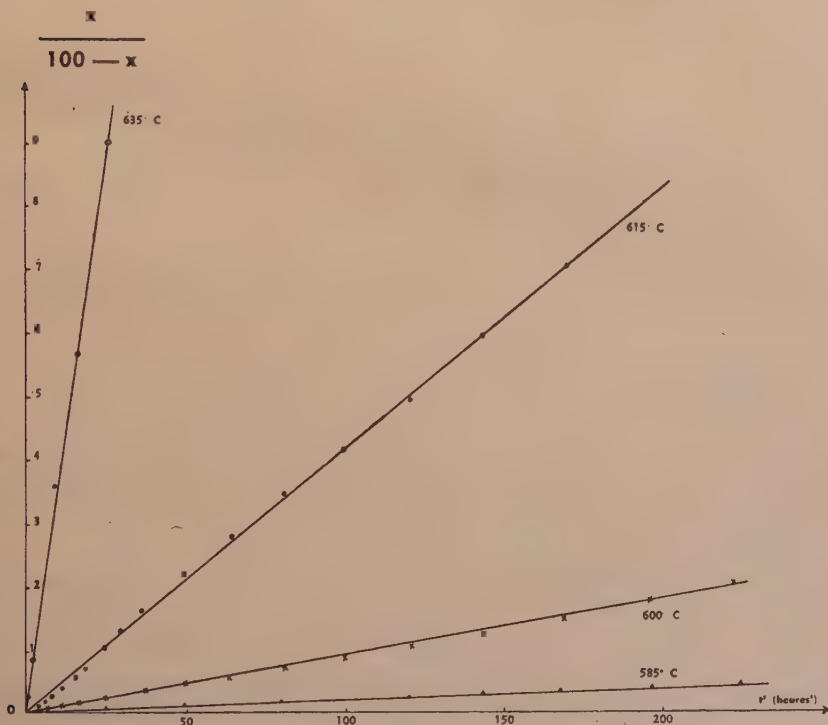


Figure 12. — Transformées linéaires des isothermes de réaction du mélange $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Le domaine de validité de cette loi s'étend environ de $x = 4\%$ à $x = 45\%$ à 585°, $x = 70\%$ à 600°, $x = 90\%$ à 615° et 635°.

Sa dérivation conduit pour la vitesse de réaction à l'expression :

$$\frac{dx}{dt} = \text{cste} \times k^{1/2} \times x^{1/2} \times (100 - x)^{3/2}$$

qui fait ressortir une double influence du produit formé sur la vitesse du processus : le terme $x^{1/2}$ traduit en effet une accélération, le terme $(100 - x)^{3/2}$ une inhibition par le chromite qui se forme.

Au début de la réaction, l'accélération l'emporte, donnant au phénomène son allure autocatalytique, tandis que par la suite, le ralentissement dû au produit de réaction devient de plus en plus important.

Cette équation de vitesse exprime un effet du produit réactionnel moins accélérateur et plus inhibiteur que la relation de PROUT et TOMPKINS (51)

$$\frac{dx}{dt} = k' x (100 - x)$$

le laisse prévoir, mais elle a été établie et n'est valable que pour la plupart des réactions autocatalytiques de décomposition de solides. Cette divergence n'a ici rien d'étonnant, car nous avons affaire à une réaction entre deux solides dont l'un au moins doit traverser la couche de produit formé pour que la réaction puisse se poursuivre. Ceci implique la participation de processus de diffusion d'autant plus lents que le degré d'avancement de la réaction est plus important.

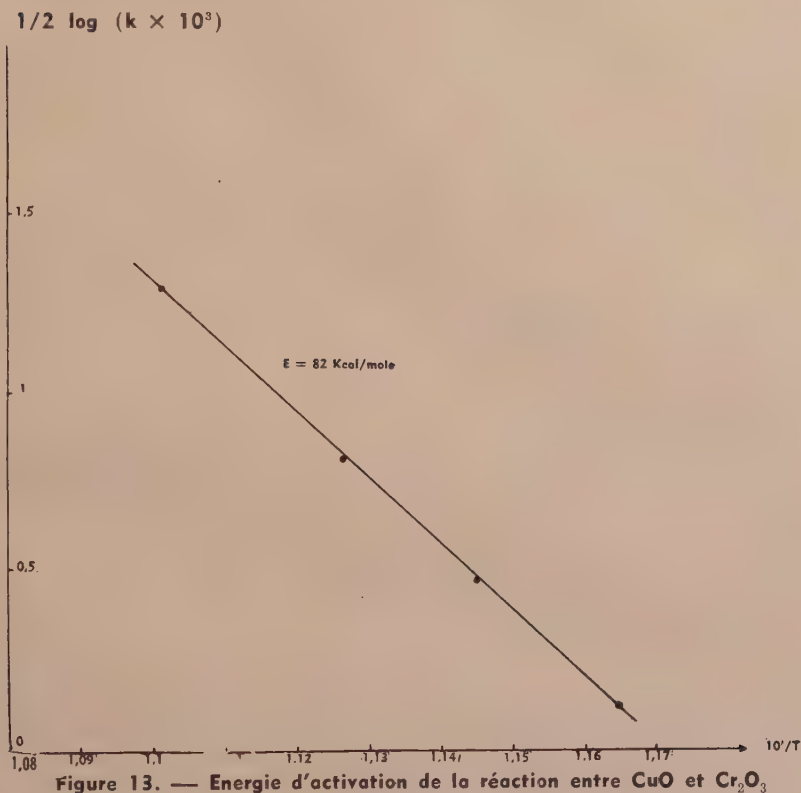
Les valeurs obtenues pour la constante k sont données dans le tableau V.

TABLEAU V

Variation de la constante de vitesse avec la température

t°C	$k \times 10^3$ heures ⁻²	1/2 log ($k \times 10^3$)
585	1,8	0,127
600	8,7	0,47
615	41,3	0,808
635	350	1,272

La variation de la valeur de l'expression $1/2 \log (k \times 10^3)$ en fonction de l'inverse $1/T$ de la température absolue est représentée sur la figure 13.



La pente de la droite obtenue correspond à une énergie d'activation de 82 kcal/mole, valeur tout à fait acceptable pour une réaction à l'état solide.

L'énergie d'activation de la réaction en présence de 10 % de chromite ajouté a été calculée à partir des vitesses initiales V_i déterminées sur les isothermes de la figure 9 et exprimées en % CuCr_2O_4 formés par heure.

TABLEAU VI

Vitesses initiales de la réaction en présence de 10 % de chromite

$t^\circ\text{C}$	V_i %/heure	$\log V_i$
410	3	0,477
450	10	1
500	32,5	1,51

Le diagramme de variation de $\log V_i$ en fonction de $1/T$ est représenté sur la figure 14 et conduit à une nouvelle valeur de l'énergie d'activation qui est de 29 kcal/mole seulement.

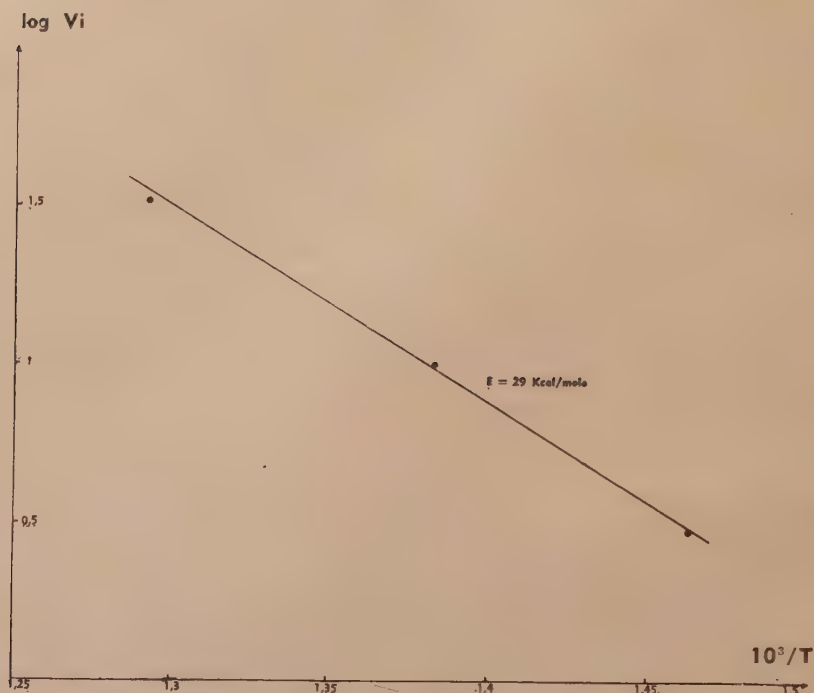
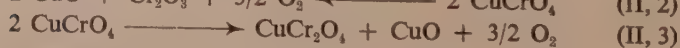


Figure 14. — Energie d'activation de la réaction entre CuO et Cr_2O_3 en présence de 10 % de chromite au départ

VI. — Interprétation des résultats

L'ensemble des résultats obtenus, et en particulier l'abaissement de 150°C environ du seuil thermique de la réaction par une addition de 10 % de chromite au mélange de départ, amène à envisager un processus complexe dont l'effet catalytique ne serait que l'un des facteurs (52).

Nous pouvons considérer les trois réactions suivantes :



Avec le seul mélange des deux oxydes, la réaction (II, 1) démarre au-dessus de 550°C en même temps que s'établit l'équilibre (II, 2) presque totalement déplacé vers la gauche.

Dès leur apparition, les premiers germes de chromite produits par (II, 1) catalysent (II, 3) et de ce fait déplacent vers la droite l'équilibre (II, 2) et donnent au processus son allure autocatalytique.

En présence de chromite au départ et dès 400° C, ce sont l'équilibre (II, 2) et la réaction (II, 3) qui deviennent prépondérants et le phénomène n'est plus autocatalytique.

La formation intermédiaire de chromate de cuivre CuCrO_4 , grâce à l'oxygène atmosphérique, ayant été précédemment montrée, il restait pour étayer ces hypothèses, à étudier le mécanisme et la cinétique de décomposition de ce produit.

VII. — Etude de la décomposition thermique du chromate de cuivre

Aucune référence à ce sujet n'est donnée dans la littérature. Les isothermes de décomposition à l'air du chromate seul, établies par thermogravimétrie, comme il est indiqué au chapitre précédent, sont portées sur la figure 15.

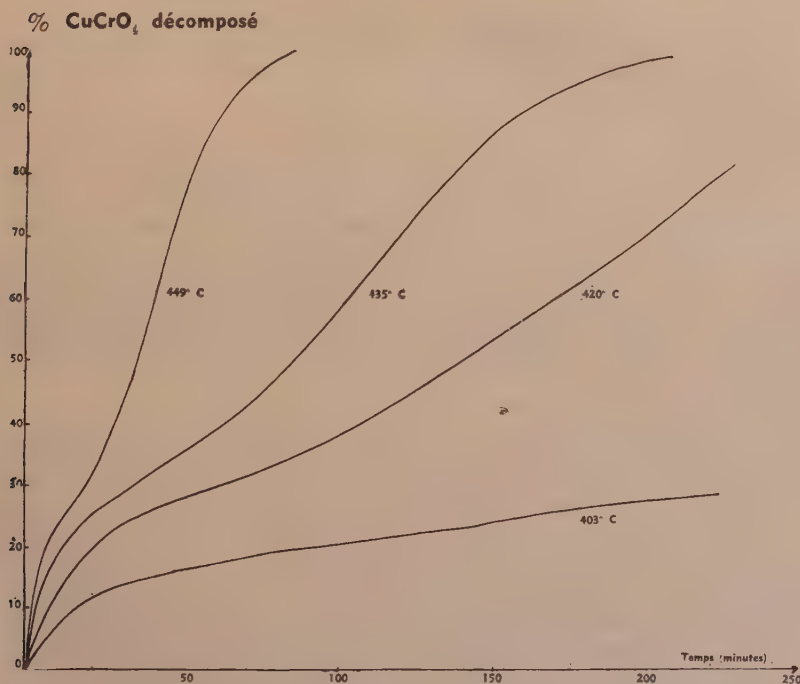


Figure 15. — Isothermes de décomposition de CuCrO_4

Nous constatons que la réaction d'abord très rapide se ralentit puis devient autoaccélérée. L'analyse d'un échantillon partiellement décomposé à 430° C ($x = 25 \%$) montre qu'à ce stade la quantité de chromite formée est minime, presque tout le cuivre se trouvant sous forme soluble en milieu chlorhydrique dilué. De plus, le résidu de l'attaque chlorhydrique présente alors la couleur verte et son diagramme de diffraction X est celui de l'oxyde de chrome cristallisé.

La première partie des isothermes est donc associée au schéma réactionnel :



Ceci prouve que la réaction (II, 2) est bien une réaction équilibrée, puisqu'il s'avère maintenant qu'elle peut avoir lieu dans les deux sens.

L'analyse radiocristallographique du produit de décomposition totale à 430° C révèle surtout la présence d'oxyde cuivrique et de chromite cuivrique, ainsi que d'oxyde de chrome en quantité moindre. Le dosage de l'oxyde de cuivre permet d'estimer la quantité de Cr_2O_3 exprimée en moles égale au quart de celle de chromite de cuivre.

D'après ces résultats, il est logique de penser que les deux oxydes Cr_2O_3 et CuO très réactifs formés en début de décomposition donnent par combinaison directe selon le schéma (II, 1) des germes de CuCr_2O_4 , amorçant la réaction (II, 3) qui correspondrait à la deuxième partie des isothermes. Il s'avère que cette réaction est autocatalytique, ce qui confirme le schéma proposé.

Nous avons alors préparé un mélange intime de chromate et de chromite issu du catalyseur d'Adkins, à 40 % de chromite, par broyage à la main dans un mortier d'agate.

Les analyses montrent que la décomposition du CuCrO_4 en présence de chromite se fait dès le début selon la réaction (II, 3) et n'engendre à aucun moment de l'oxyde de chrome. De plus, elle est beaucoup plus rapide et n'est plus autocatalytique, comme en témoigne la courbe II de la figure 16, ce qui vient à l'appui de nos hypothèses.

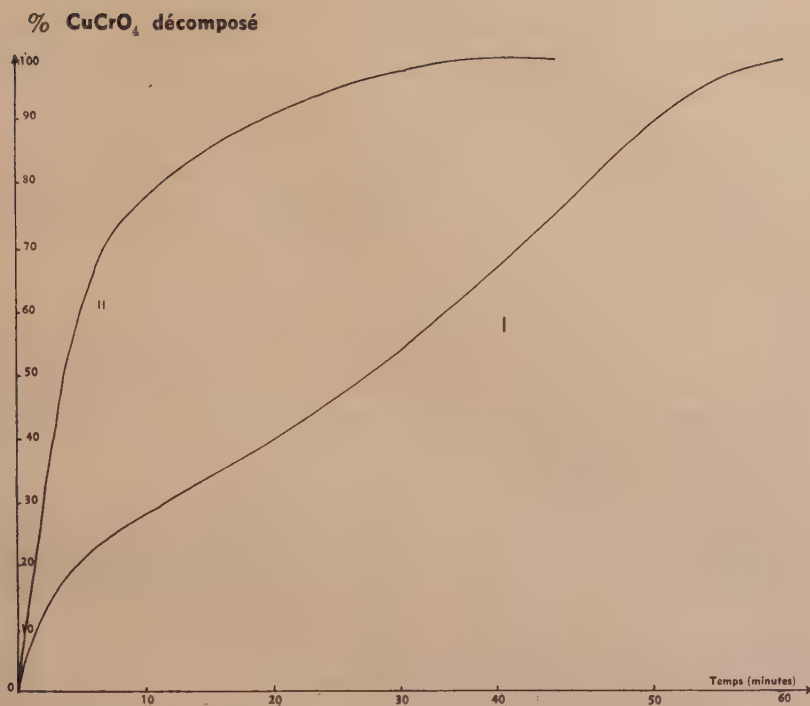


Figure 16. — Isothermes de décomposition à 452° C de CuCrO_4
Courbe I : seul
Courbe II : en présence de chromite

Nous avons enfin cherché à relier entre elles les énergies d'activation de la réaction entre Cr_2O_3 et CuO et de la décomposition du chromate de cuivre.

D'après nos raisonnements, l'étape déterminant la cinétique de la synthèse du chromite cuivrique doit être la décomposition de CuCrO_4 selon (II, 3) à partir de germes produits par (II, 1) pour le mélange initial des deux oxydes ($E = 82$ kcal/mole) et la réaction de formation du chromate selon (II, 2) en présence de 10 % de chromite au départ ($E = 29$ kcal/mole).

La réaction (II, 2) étant équilibrée, son énergie d'activation, suivant qu'elle est considérée dans un sens ou dans l'autre, doit différer de l'enthalpie de réaction.

Un ordre de grandeur de l'enthalpie de formation de CuCrO_4 a été calculé à partir des données du « *Handbook of Chemistry and Physics* » (53) en écrivant :

$$\begin{aligned}
 \Delta H^{\circ}_{298} (\text{CuCrO}_4) &= \Delta H^{\circ}_{298} (\text{CuSO}_4) - \Delta H^{\circ}_{298} (\text{SO}_4^{--}) + \Delta H^{\circ}_{298} (\text{CrO}_4^{--}) \\
 &= -184 + 217 - 208,5 \\
 &= -175 \text{ kcal/mole}
 \end{aligned}$$

L'enthalpie de (II, 2), considérée de gauche à droite, est alors :

$$\begin{aligned}
 \Delta H^{\circ}_{298} &= 2 \Delta H^{\circ}_{298} (\text{CuCrO}_4) - 2 \Delta H^{\circ}_{298} (\text{CuO}) - \Delta H^{\circ}_{298} (\text{Cr}_2\text{O}_3) \\
 &= -2 \times 175,5 + 2 \times 37 + 270 \\
 &= -7 \text{ kcal/mole}
 \end{aligned}$$

Il s'ensuit que, si nos hypothèses sont exactes, la décomposition de CuCrO_4 devrait avoir une énergie d'activation voisine de $29 + 7 = 36$ kcal/mole en son début et de 82 kcal/mole par la suite.

Sur les courbes de la figure 15, les vitesses V exprimées en % CuCrO_4 décomposé en cinq minutes, ont donc été déterminées par la méthode des tangentes. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Vitesse pour différents taux de décomposition de CuCrO_4

% CuCrO_4 décomposé	T°C	V %/5 mn	log V	E kcal/mole
0	403	3,5	0,544	33,5
0	420	6,5	0,813	
0	435	11	1,04	
30	403	0,35	1,544	51
30	420	0,85	1,929	
30	435	1,7	0,23	
30	449	4,1	0,613	
60	420	1,8	0,255	51
60	435	3,4	0,53	
60	449	8	0,9	

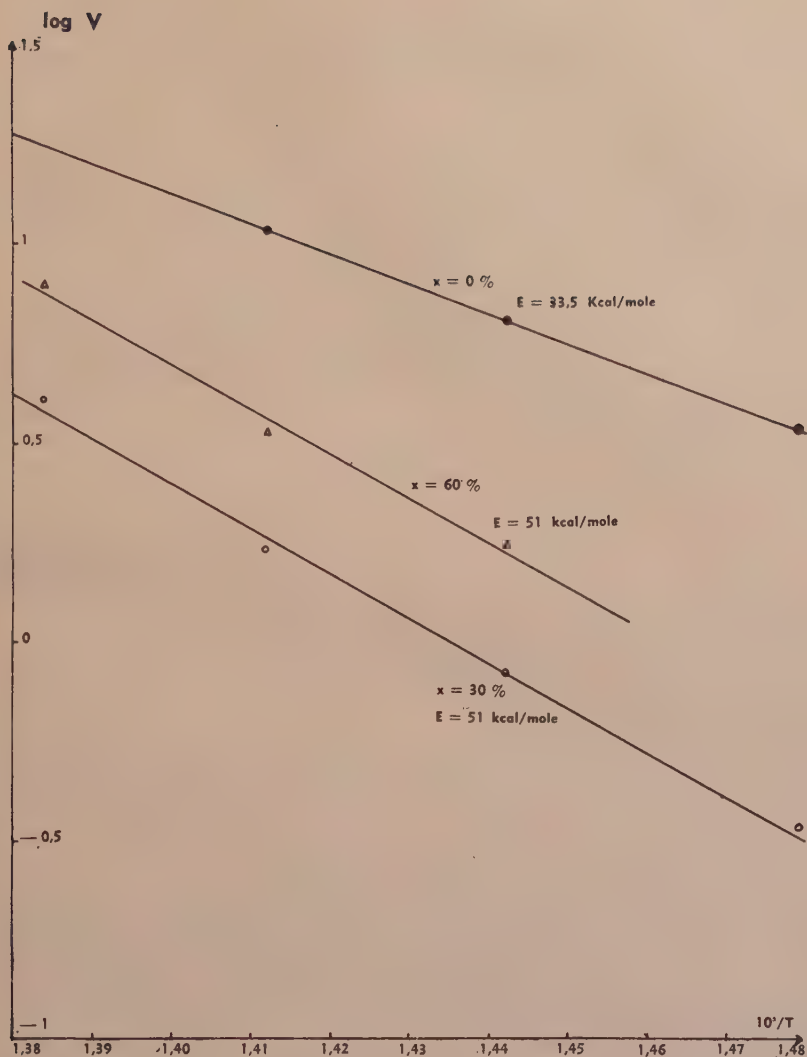


Figure 17. — Energie d'activation de la décomposition du chromate de cuivre

La figure 17 rend compte des résultats de ces calculs qui conduisent à des valeurs de l'énergie d'activation de 33,5 et 51 kcal/mole. La première est en accord convenable avec la valeur attendue (36 kcal/mole).

Il n'en est par contre pas de même pour la deuxième. Toutefois, il convient de noter que les germes de chromite amorçant la réaction (II, 3) sont produits par (II, 1) dans des conditions très différentes,

suivant que nous avons affaire à la combinaison des oxydes cuivrique et chromique de départ ($E = 82$ kcal/mole) ou à la décomposition de CuCrO_4 ($E = 51$ kcal/mole).

Une différence d'activité de ces germes pourrait être à l'origine de l'inégalité des deux valeurs de E obtenues. La considération des isothermes de réaction en présence de 1 % de chromite ajouté (figure 10) permet de confirmer cette explication. Puisque l'effet d'autocatalyse demeure, bien que faible, l'étape déterminant la vitesse est la même que pour le mélange initial des deux oxydes ; seule diffère la nature des germes de chromite. Le tableau VIII donne les vitesses initiales V_i , exprimées en % CuCr_2O_4 formé par heure, déterminées sur les isothermes de la figure 10.

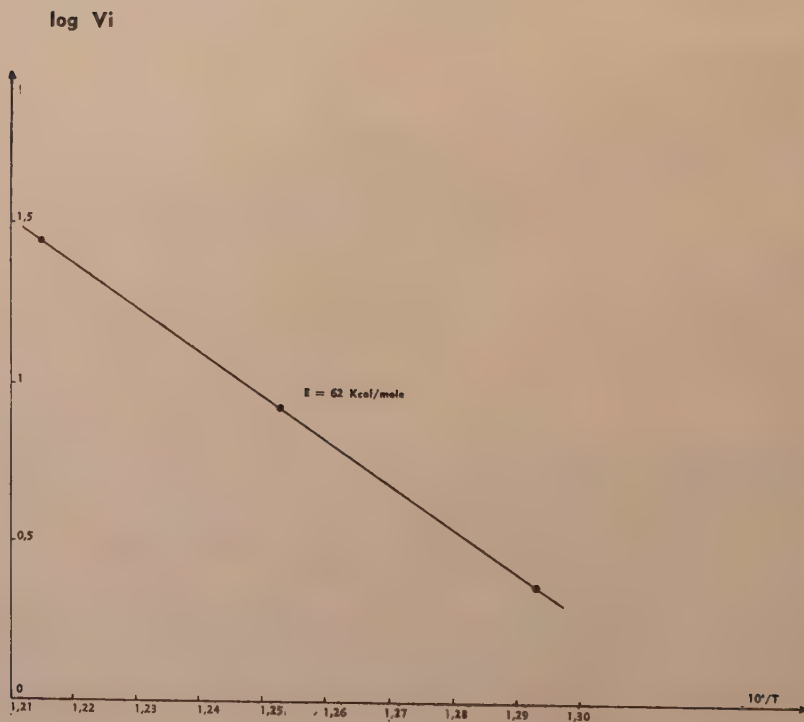


Figure 18. — Energie d'activation de la réaction entre CuO et Cr_2O_3 en présence de 1 % de chromite au départ

TABLEAU VIII

Vitesses initiales en présence de 1 % de chromite

t°C	Vi %/heure	log Vi
500	2,3	0,362
525	8,3	0,919
550	27,5	1,439

Le diagramme de variation de $\log V_i$ en fonction de $1/T$ est représenté sur la figure 18 et conduit à une énergie d'activation de 62 kcal/mole beaucoup plus proche de la valeur 51 kcal/mole trouvée pour la décomposition de CuCrO_4 .

VIII. — Conclusion

La synthèse du spinelle CuCr_2O_4 par réaction entre les oxydes chromique et cuivrique est un processus autoaccélééré dans les conditions de notre étude.

Le catalyseur est le chromite lui-même. Ajouté, dans la proportion de 10 %, au mélange initial des deux oxydes, il augmente très nettement sa réactivité.

Le mécanisme de ce phénomène est à relier au caractère autocatalytique de la décomposition du chromate de cuivre qui est l'une des étapes réactionnelles (54).

Il est intéressant d'essayer d'étendre ces résultats à d'autres systèmes.

L'étude de la réaction entre l'oxyde de chrome et la magnésie, conduisant au chromite de magnésium, a tout d'abord été choisie pour deux raisons. D'une part, la formation transitoire de chromate de magnésium, indiquée dans la littérature, permet de supposer l'existence d'un mécanisme analogue à celui de la synthèse du chromite de cuivre. D'autre part, l'unique valence du magnésium laisse espérer une simplification des interprétations.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE L'OXYDE CHROMIQUE ET LA MAGNESIE

A. — RESULTATS ANTERIEURS

I. — Combinaison des deux oxydes

EBELMEN (55) semble être le premier à avoir synthétisé le chromite de magnésium par combinaison des oxydes en présence d'anhydride borique comme solvant.

MEYER et HUTTIG (56) ainsi que SZABO et SOLYMOSI (57) ont étudié par des mesures de densité, susceptibilité magnétique, activité catalytique, les états intermédiaires qui apparaissent successivement lorsque le mélange réactionnel est chauffé à des températures de plus en plus élevées.

HAMELIN (58) a montré, par diffraction des rayons X, que le seul produit susceptible de se former au-dessus de 1 000° C est le chromite MgCr_2O_4 , dont la structure cristalline a été établie par HOLGERSSON (59).

PARRAVANO (60) a suivi la variation de poids à haute température de deux pastilles d'oxydes de chrome et de magnésium accolées l'une à l'autre. Il apparaît que le chromite se forme sur la pastille de magnésie; l'auteur en déduit que la cinétique du processus est contrôlée par la diffusion de l'oxyde de chrome à travers la couche de spinelle.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux travaux de HENRICH (42) et de BIELANSKI et coll. (61) (62). Ces chercheurs ont fait réagir un mélange intime d'oxyde chromique et de magnésie préalablement pastillé. HENRICH a mis en évidence un effet accélérateur très marqué de l'oxygène ambiant, dont une pression de quelques dixièmes de millimètre suffit à doubler le rendement de la réaction observé sous vide, tandis que la présence d'un autre gaz est sans influence sur la réactivité du mélange. Il a conclu à un schéma réactionnel en deux étapes en présence d'oxygène, avec formation intermédiaire de chromate par la réaction (III, 1) se décomposant au fur et à mesure en chromite selon (III, 2) :



Ce mécanisme a été admis par BIELANSKI et coll. qui ont confirmé le rôle de MgCrO_4 par des déterminations de la faible quantité de chromate présente dans le milieu réactionnel au cours du processus.

II. — Décomposition du chromate de magnésium

Alors que les auteurs précédents admettent la réaction simple (III, 2), VIARD (63), NAYAR et WATSON (64), GROGER (65), RYSS et Mme OURITSKA (66) ont trouvé que le chromite engendré est plus riche en magnésium que MgCr_2O_4 . Ainsi VIARD aurait obtenu les composés Cr_2O_3 , 2 MgO et 4 Cr_2O_3 , 5 MgO . NAYAR et WATSON mentionnent les mêmes combinaisons et suggèrent en plus l'existence du produit 5 Cr_2O_3 , 6 MgO . GROGER a analysé le chromite formé à 1 000° C et lui a trouvé la composition Cr_2O_3 , 1,18 MgO . Quoi qu'il en soit, il est certain que le chromite obtenu est d'autant moins « basique » que sa température de préparation est plus élevée. RYSS et Mme OURITSKA ont proposé de ce fait le mécanisme en deux étapes :



dans lequel la réaction (III, 2'') ne serait complète qu'au-dessus de 1 000° C.

III. — Conclusion

Il a été solidement établi que la combinaison entre les oxydes de chrome et de magnésium met en jeu, en présence d'oxygène, la formation transitoire de chromate MgCrO_4 .

Par contre le mécanisme de la décomposition de ce produit, ses caractères cinétiques, leur modification éventuelle en présence de chromite, magnésie ou oxyde de chrome demandent à être confirmés ou mis à jour.

Les résultats de cette étude doivent permettre une meilleure compréhension des phénomènes qui ont lieu au cours de la synthèse du chromite de magnésium.

B. — ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHROMATE DE MAGNESIUM

I. — Décomposition à l'air du chromate seul

Les isothermes obtenues par thermogravimétrie à diverses températures (voir chapitre I) sont portées sur la figure 19. Elles présentent une allure classique, sans période d'induction, et conduisent à une loi cinétique du premier ordre $\log 100/100 - x = kt$ où x représente le pourcentage de chromate décomposé au temps t exprimé en minutes (figure 20). En appliquant la loi d'ARRHENIUS on calcule une énergie d'activation de 96 kcal/mole (tableau IX et figure 21).

TABLEAU IX

Variation de la constante de vitesse k avec la température

t°C	$k \text{ mn}^{-1} \times 10^4$	$\log (k \times 10^4)$
575	3	0,477
595	13,5	1,130
610	29,8	1,474
630	93,6	1,971
650	335	2,525

% MgCrO_4 décomposé

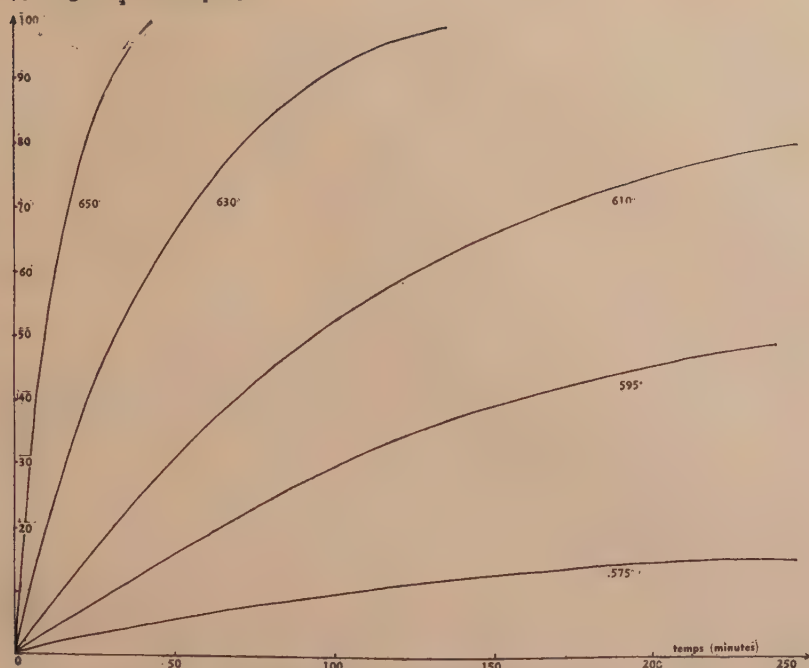


Figure 19. — Isothermes de décomposition à l'air de MgCrO_4

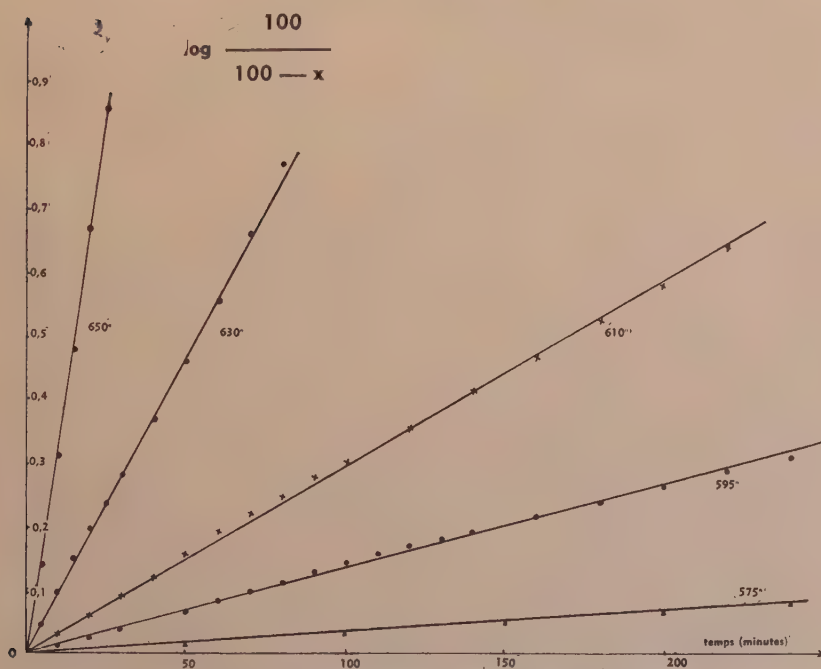


Figure 20. — Transformées linéaires des isothermes de décomposition à l'air de MgCrO_4

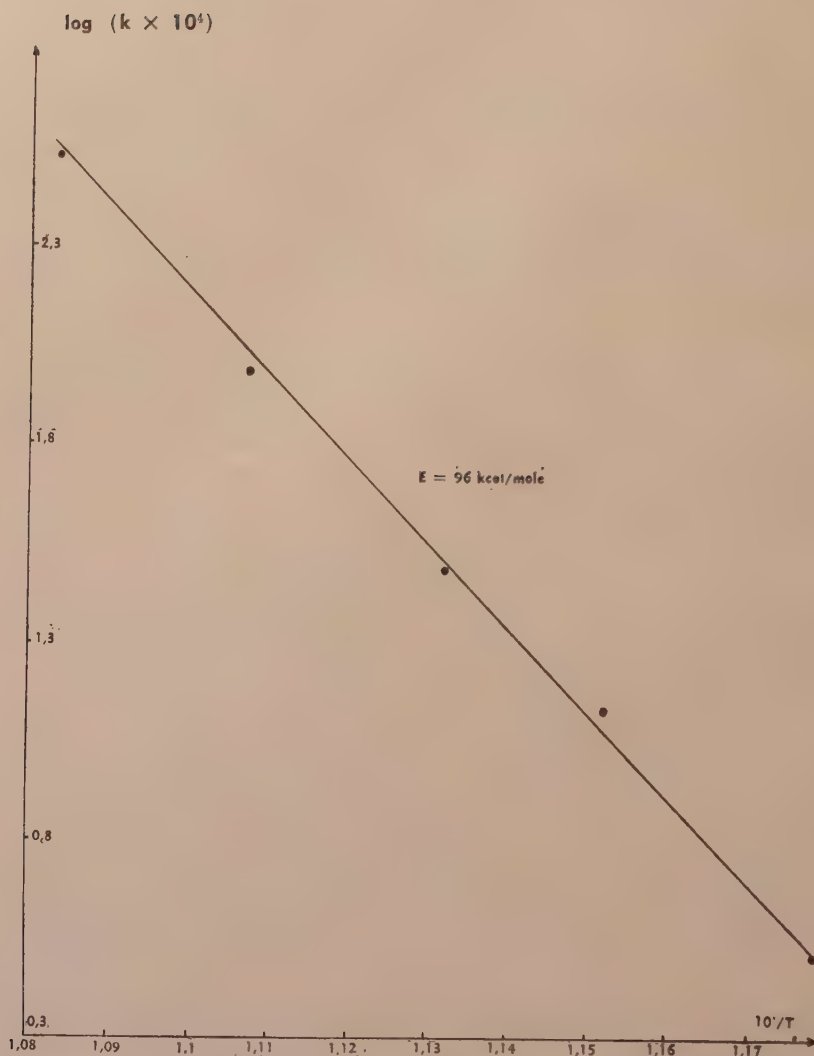


Figure 21. — Energie d'activation de la décomposition à l'air de MgCrO_4

Le chromite engendré par chauffage prolongé du chromate a été isolé par lavage à l'acide chlorhydrique dilué bouillant. Sa composition, déterminée par analyse du chrome et du magnésium, après mise en solution par fusion alcaline, varie de Cr_2O_3 , 1,7 MgO à 600°C à Cr_2O_3 , 1,1 MgO à $1\,000^\circ \text{C}$. La couleur de ces produits passe du brun au gris vert, qui est la couleur de MgCr_2O_4 dont ils présentent tous le diagramme de diffraction X. Ce sont donc des mélanges de ce chromite et d'un autre chromite amorphe plus riche en magnésium qui pourrait être $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Nous sommes ainsi conduits à admettre le mécanisme de RYSS et Mme OURITSKA, les composés $4 \text{Cr}_2\text{O}_3$, 5MgO et $5 \text{Cr}_2\text{O}_3$, 6MgO , dont l'existence est supposée par VIARD ou NAYAR et WATSON, devant être des mélanges de MgCr_2O_4 et $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons été amenés à préparer $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ aussi pur que possible. Une méthode très ancienne proposée par NICHOLS (67) n'a pas donné de résultat satisfaisant. Par contre, le chromite obtenu par décomposition brutale en une minute environ de MgCrO_4 à 800°C ne contient plus que 15 % de MgCr_2O_4 et, par diffraction des rayons X, ne donne que les raies de ce composé. $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ est donc bien amorphe et le demeure même après plusieurs jours de chauffage à 500°C . Ce chromite basique est relativement stable, comme en attestent ses isothermes de décomposition à l'air, établies par détermination de la quantité de magnésie libérée (figure 22). Ainsi au bout de 10 heures de chauffage à 700°C , son taux de décomposition n'est que de 30 %.

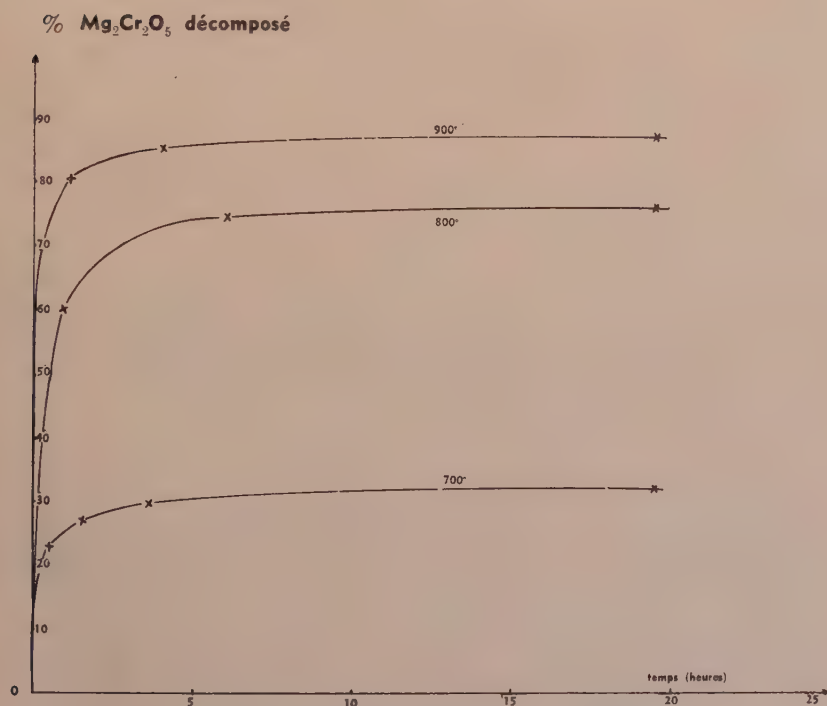


Figure 22. — Isothermes de décomposition de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$

II. — Influence des produits de la réaction et de l'oxyde chromique

Des mélanges de chromate de magnésium et de 10 % de Cr_2O_3 , MgO , $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ et MgCr_2O_4 ont été broyés à la main dans un mortier d'agate. Les produits utilisés sont les oxydes de chrome cristallisé et de magnésium décrits au chapitre I, le chromite basique à 15 % de chromite neutre, et MgCr_2O_4 préparé par décomposition à 800°C du chromate double $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ selon la méthode de KURAKU (68). La figure 23 donne les isothermes de décomposition à l'air à 585°C de MgCrO_4 , seul et en présence de ces diverses additions. On constate que l'oxyde de chrome a un effet inhibiteur très marqué et introduit une période d'induction. $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ accélère d'abord la décomposition avant de la ralentir. MgCr_2O_4 et MgO la retardent sans qu'apparaisse de période d'induction ; l'effet de la magnésie est toutefois assez faible, tout comme celui du chromite qu'elle engendre par réaction avec l'oxyde chromique.

% MgCrO_4 décomposé

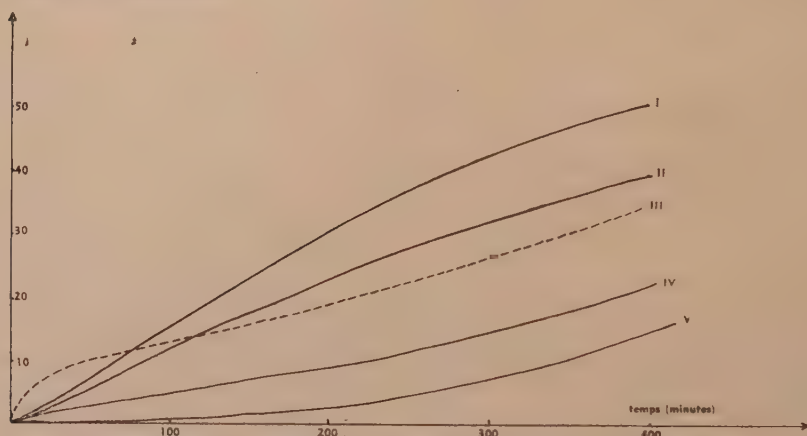
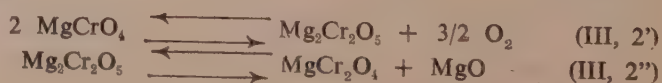


Figure 23. — Isothermes de décomposition à l'air à 585°C de MgCrO_4 seul (I) et en présence de 10 % de MgO (II), $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (III), MgCr_2O_4 (IV) et Cr_2O_3 (V)

Ces phénomènes ne sauraient être dus à des causes physiques puisque la présence de 10 % d'alumine non poreuse de surface $120\text{ m}^2/\text{g}$ ne modifie pas la forme de l'isotherme de décomposition de MgCrO_4 ; la réaction est seulement un peu plus rapide, ce qui peut être attribué à un effet de dispersion du chromate par l'alumine très divisée.

Si l'on suppose que les réactions (III, 2') et (III, 2'') sont équilibrées et s'écrivent :



l'action inhibitrice de MgCr_2O_4 et MgO s'explique par déplacement de ces équilibres et elle ne doit pas intervenir dans les premiers instants de la réaction, l'équilibre (III, 2') étant alors totalement déplacé vers la droite ; nous ne devons donc pas observer de période d'induction, ce qui est effectivement le cas. Le chromite basique aurait un double rôle : inhibiteur par déplacement de (III, 2') et accélérateur par effet de germes. L'action de l'oxyde chromique s'expliquerait alors en admettant une destruction des germes de chromite basique par la réaction (III, 3) :



car si l'on considère seulement les équilibres (III, 2') et (III, 2''), Cr_2O_3 devrait avoir l'effet contraire de celui observé, la réaction (III, 3) déplaçant (III, 2') vers la droite.

Il s'avère que (III, 3) se produit très facilement. Le diagramme d'analyse thermique différentielle d'un mélange en quantités égales de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ et Cr_2O_3 indique en effet un pic exothermique à 590°C seulement non imputable à l'oxyde de chrome ou au chromite basique seuls (figure 24). Ce dernier, dilué dans 50 % de kieselguhr, donne un

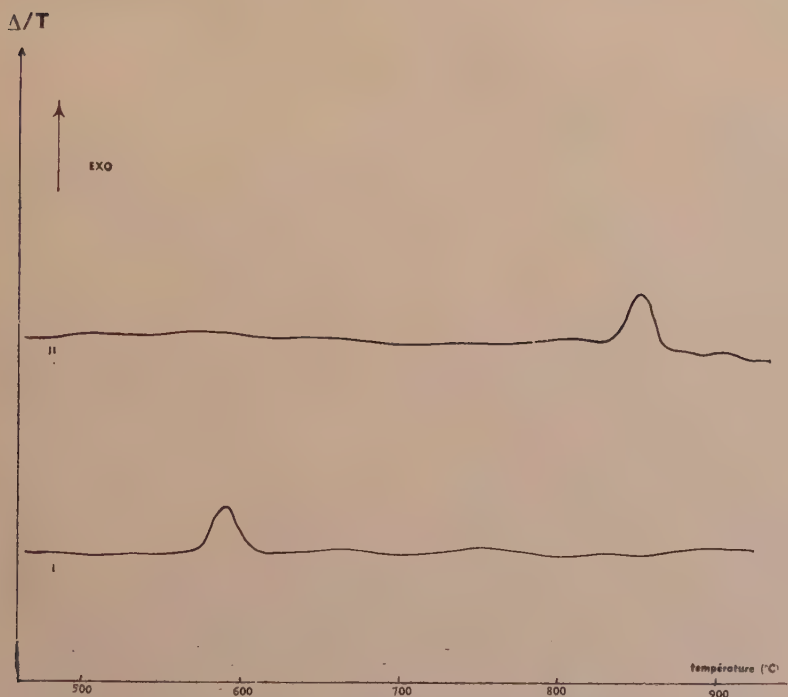


Figure 24. — Analyse thermique différentielle
 Courbe I : mélange $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$
 Courbe II : mélange $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 - \text{kieselguhr}$

pic, mais à 850° C, qui peut être attribué à la réaction (III, 2'') accompagnée d'un processus de recristallisation qui expliquerait son caractère exothermique. L'existence de la réaction (III, 3) a encore été vérifiée par analyse radio cristallographique d'échantillons du mélange de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ et Cr_2O_3 chauffés à 580° C : au cours de ce traitement, la teneur du mélange en oxyde chromique a diminué tandis qu'il s'est formé MgCr_2O_4 .

III. — Décomposition sous vide de 10^{-5} mm de mercure

Les isothermes de la figure 25 sont relatives au chromate seul et présentent une allure autoaccélérée. Les analyses chimiques et radio-cristallographiques des produits de décomposition montrent que le mécanisme réactionnel est le même qu'à l'air.

% MgCrO_4 décomposé

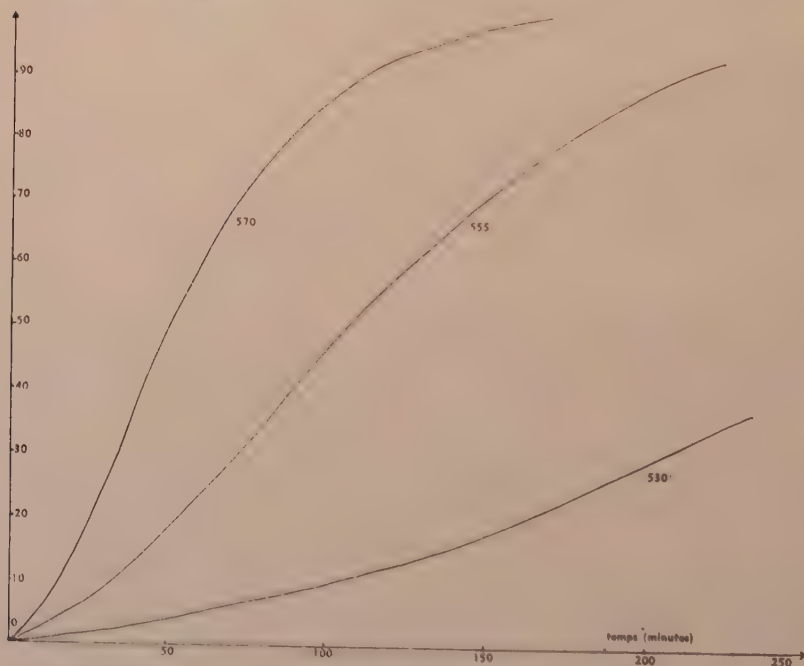


Figure 25. — Isothermes de décomposition de MgCrO_4 sous vide

La figure 26 rend compte de l'influence à 530° C sous vide de la présence de 10 % de chromite, de magnésie et d'oxyde de chrome. Il apparaît que le chromite neutre est sans effet sur la vitesse, de même

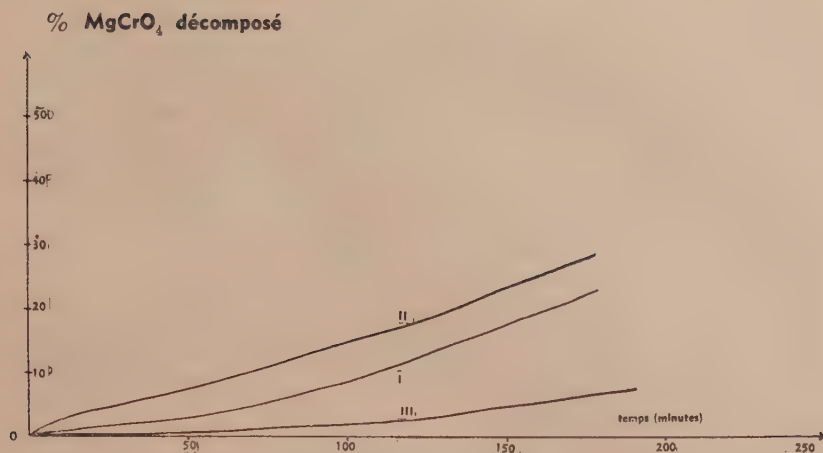


Figure 26. — Isothermes de décomposition sous vide à 530° C de MgCrO_4 seul (I) et en présence de 10 % de MgCr_2O_4 (I), MgO (I), $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (II) et Cr_2O_3 (III)

que la magnésie ; le chromite basique n'intervient qu'au début de la réaction pour l'accélérer, l'oxyde chromique conserve son effet inhibiteur.

Ces résultats viennent à l'appui de nos hypothèses car les effets de germes demeurent sous vide, tandis que n'intervient plus le déplacement des équilibres (III, 2') et (III, 2''), (III, 2') étant totalement déplacé vers la droite. Sous vide, seule l'action catalytique des germes de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ se manifeste et, dans l'air, s'ajoutent les effets inhibiteurs des deux chromites et de la magnésie. On comprend alors pourquoi la décomposition de MgCrO_4 ne présente une allure autoaccélérée que sous vide. Encore, ce caractère autoaccéléré est-il faible, en accord avec la théorie des chercheurs russes (4) selon laquelle les produits amorphes de réaction ne doivent posséder qu'un faible effet catalytique. En outre, il est visible sur les figures 23 et 26 que l'action des produits ajoutés à MgCrO_4 tend à disparaître lorsque le taux de décomposition augmente. Ceci peut s'expliquer par l'accumulation du produit de réaction entre le chromate non décomposé et le produit ajouté dont l'influence devient de plus en plus faible.

IV. — Vérification du mécanisme proposé

Les résultats d'autres expériences prouvent encore que les réactions (III, 2') et (III, 2'') sont équilibrées.

Ainsi, nous avons pu montrer que la réaction (III, 2') est possible de droite à gauche. $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ chauffé à l'air s'oxyde en effet superfi-

ciellement en chromate comme en rend compte la courbe de la figure 27 relative à un temps de chauffage de trois heures. La teneur en Cr^{6+} a été déterminée par colorimétrie (réaction à la diphénylcarbazide). Le chromite basique renfermant 15 % de chromite neutre, il a été vérifié que celui-ci ne s'oxyde pratiquement pas dans les mêmes conditions. On remarque que la quantité de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ oxydée est maximum à 400-500° C et diminue à température supérieure ; MgCrO_4 est alors instable et l'équilibre (III, 2') déplacé vers la droite.

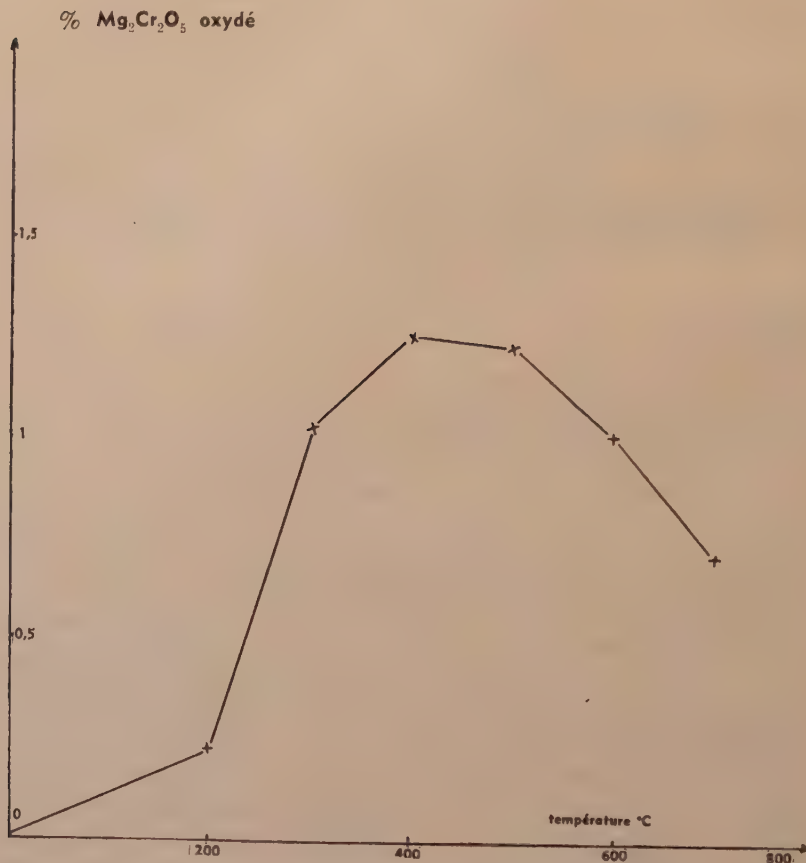


Figure 27. — Oxydation superficielle de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ chauffé 3 heures à l'air

Enfin, il a été trouvé que l'élimination par attaque chlorhydrique de la magnésie formée au cours de la décomposition de $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ accélère cette réaction par déplacement de l'équilibre (III, 2''). L'existence de ce dernier rend également compte du fait que les isothermes de décomposition du chromique basique présentent un palier (figure 22).

V. — Conclusion

La décomposition du chromate de magnésium fait intervenir la formation intermédiaire de chromite basique $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Elle n'est faiblement catalysée qu'en son début par addition de ce produit qui a un double effet accélérateur et inhibiteur.

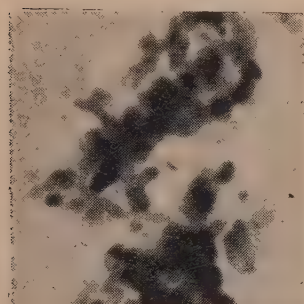
Elle est par contre fortement inhibée par l'oxyde chromique qui agit par destruction des germes de chromite basique (69).

C. — ETUDE DE LA SYNTHÈSE DU CHROMITE DE MAGNÉSIUM

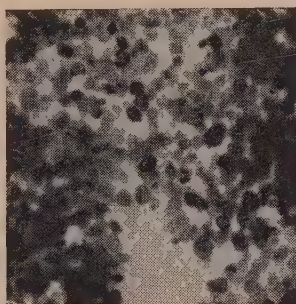
Nous avons préparé un mélange stoechiométrique d'oxyde de chrome cristallisé et de magnésie. Les propriétés de ces produits ainsi que la technique de broyage utilisée ont été décrites au chapitre I.

I. — Aspect microscopique des produits

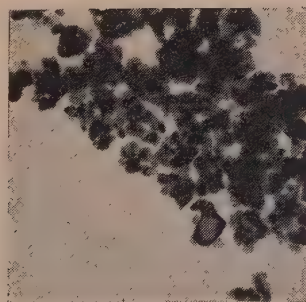
La figure 28 donne les microphotographies prises au microscope électronique des oxydes de départ et de leur mélange. Le diamètre



Cr_2O_3 ($\times 75\,000$)



MgO ($\times 75\,000$)



Mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$
($\times 75\,000$)

Figure 28. — Aspect microscopique des produits

moyen des grains est voisin de 200 Å pour la magnésie, 350 Å pour l'oxyde de chrome et 150 Å pour le mélange.

II. — Etude de la réaction à l'air

La figure 29 donne les isothermes à différentes températures. Une accélération de la formation du chromite, dont la teneur est obtenue par détermination de la quantité de magnésie non combinée (voir chapitre I), est visible à partir d'un taux de transformation voisin de 12 %. Or, l'analyse thermique différentielle du même mélange révèle deux pics exothermiques : le premier à 690°, le deuxième à 800° C (figure 30). Si avant l'expérience, l'échantillon est chauffé 6 heures à 580° C, ce qui donne un taux de réaction de 20 %, il n'apparaît plus que le second pic. Le début de la réaction est donc associé au pic à 690° C, tandis que le pic à 800° C correspond au phénomène d'accélération du processus noté sur les isothermes de la figure 29.

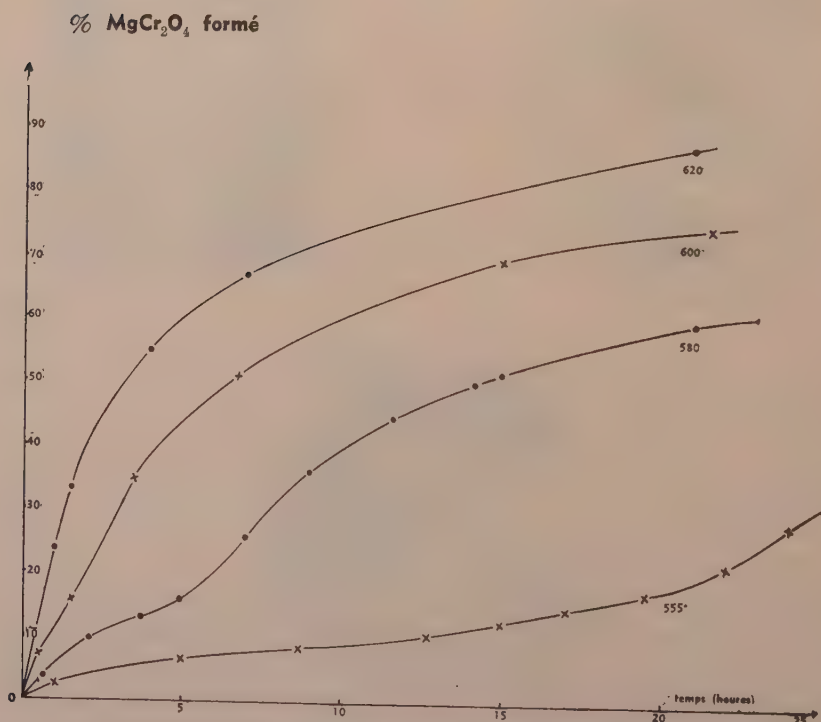
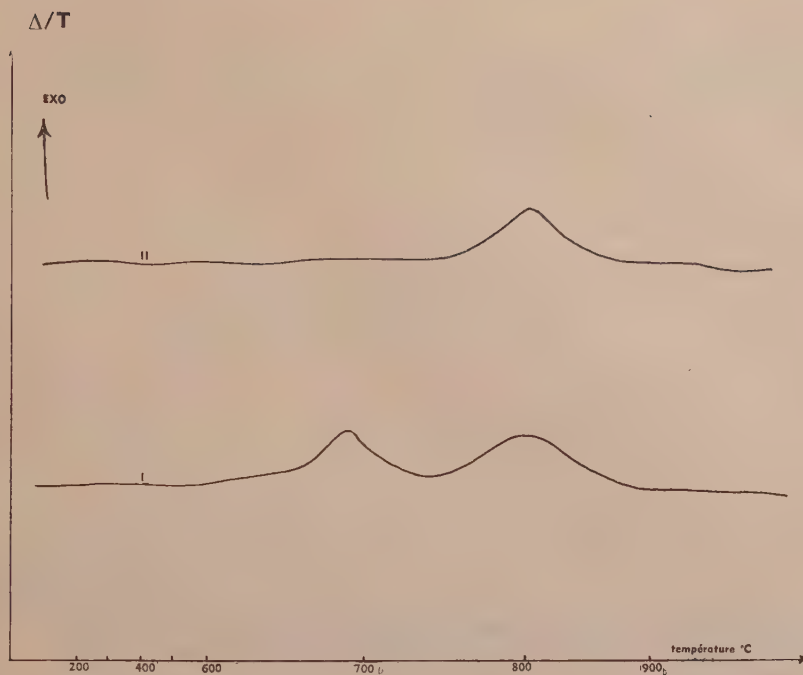


Figure 29. — Isothermes de réaction du mélange $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$



**Figure 30. — Analyse thermique différentielle du mélange
MgO - Cr₂O₃ initial (courbe I) et préchauffé 6 heures à 580° C (courbe II)**

Les figures 31 *a* et *b* représentent les courbes d'oxydation en fonction du temps à 555 et 580° C, de Cr³⁺ en Cr⁶⁺, dans le cas de l'oxyde de chrome seul et dans celui du mélange ; les courbes en pointillé reproduisent les isothermes de la figure 29 aux mêmes températures. On observe que pendant les premières heures de chauffage, la teneur en chromate de l'oxyde pur et du mélange évolue de la même façon, puis diminue plus rapidement dans le système réactionnel au moment où apparaît la période d'autoaccélération.

Dans ces conditions, il est logique de penser que le début de la réaction a lieu par combinaison directe des deux oxydes selon :



et qu'intervient ensuite un mécanisme à préciser mettant en jeu la phase intermédiaire MgCrO₄. Rappelons que d'après HENRICH (42), le chromate se forme selon (III, 1) et donne ensuite MgCr₂O₄ par la réaction (III, 2) :

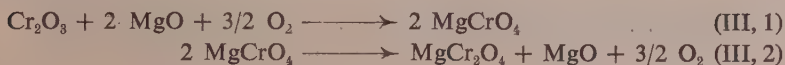




Figure 31 a. — Courbes d'oxydation à 555° C de Cr_2O_3 seul (courbe I) et mélangé à MgO (courbe II) — Isotherme de réaction à 555° C (en pointillé)

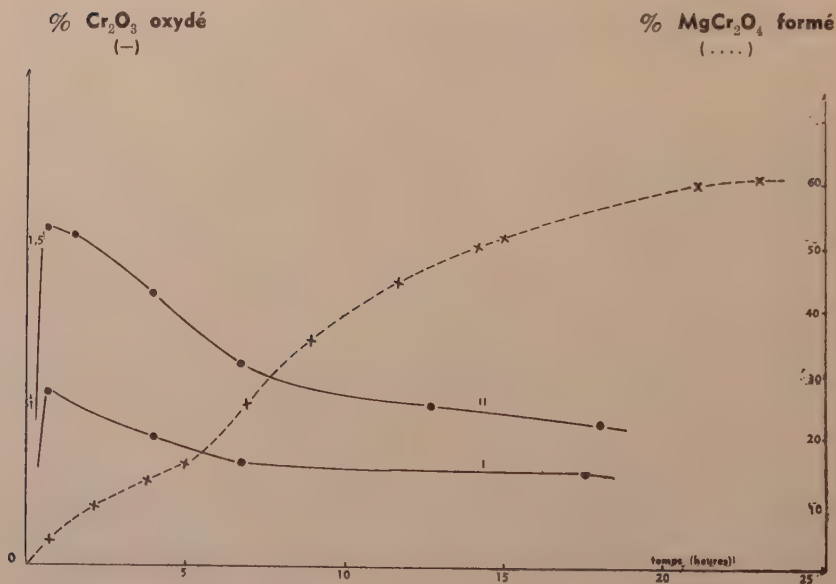
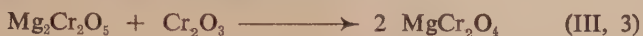


Figure 31 b. — Courbes d'oxydation à 580° C de Cr_2O_3 seul (courbe I) et mélangé à MgO (courbe II) — Isotherme de réaction à 580° C (en pointillé)

Dans l'étude de la décomposition du chromate de magnésium, nous avons précisé son mécanisme et confirmé que (III, 2) se décompose en deux étapes (III, 2') et (III, 2'') :



Nous avons également montré que la présence d'oxyde de chrome provoque un retard dans la décomposition du chromate par destruction des germes de chromite basique selon (III, 3) :



Une interprétation des phénomènes qui ont lieu au cours de la réaction entre MgO et Cr_2O_3 est dès lors possible.

Au début, la décomposition de la phase intermédiaire MgCrO_4 est inhibée par Cr_2O_3 , il n'apparaît de chromite en quantité notable que par combinaison directe des deux oxydes. Le produit ainsi formé s'interpose entre le chromate et l'oxyde de chrome dont il gêne l'action inhibitrice. Cela permet une accélération de la réaction due à la formation de chromite par l'intermédiaire du chromate et selon les réactions (III, 1), (III, 2') et (III, 2'').

Il se peut que $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ soit un produit de réaction aux côtés de MgCr_2O_4 . Amorphe aux rayons X, il n'est pas décelable par cette technique. Mais il est également possible que $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ne soit qu'une phase intermédiaire supplémentaire dans la formation du chromite. En effet, $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ peut disparaître par la réaction (III, 2''). Mais cette réaction, très incomplète à 700° C , l'est à plus forte raison dans le domaine $555\text{-}620^\circ \text{ C}$ des isothermes de la figure 29 ; elle ne suffit donc pas à éliminer $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ du milieu réactionnel. Par contre, $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ est facilement consommé au fur et à mesure de sa formation par la réaction (III, 3) qui a lieu aisément dans le domaine de température étudié et qui est d'autant plus facile que nous sommes en présence d'un grand excès de Cr_2O_3 . Le produit de la réaction entre la magnésie et l'oxyde chromique est donc le seul chromite MgCr_2O_4 , $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ devant être considéré comme une phase intermédiaire au même titre que le chromate. Nos résultats sont en ce sens d'accord avec ceux de HENRICH et de BIELANSKI et coll. Toutefois, l'introduction de la phase supplémentaire $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ et la découverte de la réaction (III, 3) donnent du mécanisme réactionnel une représentation plus précise que celle suggérée par ces auteurs.

Enfin, les essais de catalyse de la combinaison des oxydes de chrome et de magnésium par accélération de la décomposition du chromate,

par analogie avec la synthèse du chromite de cuivre, n'ont pas donné de résultat positif, ce qui s'explique aisément : le catalyseur à employer devrait être en effet $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, qui d'une part a un pouvoir catalytique faible et d'autre part est rapidement consommé par la réaction (III, 3).

III. — Etude de la réaction en l'absence d'oxygène

Les résultats consignés dans le tableau X sont relatifs à un temps de chauffage de 3 heures à 620°C , à l'air, ainsi que sous vide, sous vapeur d'eau et sous gaz carbonique (le mélange est alors dégazé, avant réaction, pendant 2 heures à 400°C sous une pression de 10^{-5} mm de mercure).

TABLEAU X

Réactivité du mélange $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ sous différentes atmosphères

Gaz	Pression	% MgCr_2O_4 formé
Air	1 atm.	49
	vide (10^{-5} mm Hg)	10
H_2O	2,6 cm Hg	10
CO_2	5 cm Hg	10

Ils ne font que confirmer la conclusion de HENRICH selon laquelle la réaction entre l'oxyde chromique et la magnésie est considérablement retardée par l'absence d'oxygène ambiant. Dans ces conditions seule intervient en effet la combinaison directe des deux oxydes, tandis que la formation de MgCrO_4 est impossible.

IV. — Conclusion

La synthèse du spinelle MgCr_2O_4 , par réaction entre ses oxydes constituants, est en partie autoaccélérée, mais son caractère autocatalytique est bien moins marqué que celui de la synthèse du chromite de cuivre dans les mêmes conditions (70).

Elle met de plus en jeu une phase transitoire supplémentaire qui est le chromite basique $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Les caractères particuliers à chacune de ces réactions s'expliquent par les différences de mécanisme et de cinétique de la décomposition de leur phase intermédiaire commune, à savoir le chromate MCrO_4 .

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'OXYDE CHROMIQUE ET LES OXYDES DE ZINC, CADMIUM ET NICKEL

REMARQUES GENERALES

Des mélanges stoechiométriques d'oxyde de chrome cristallisé et des oxydes de zinc, cadmium et nickel, ont été préparés dans les conditions décrites au chapitre I. Le tableau XI donne le diamètre moyen D des particules constituant les oxydes de départ et les mélanges, évalué par microscopie électronique.

TABLEAU XI

Produit	Cr_2O_3	ZnO	Mélange $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	CdO	Mélange $\text{CdO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	NiO	Mélange $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
D en Å	350	7 200	260	8 000	250	1 500	200

Les isothermes de réaction de ces mélanges chauffés, à l'état de poudre, à diverses températures, ont été établies, comme précédemment, par dosage de l'oxyde basique non combiné.

A. — ETUDE DE LA SYNTHÈSE DU CHROMITE DE ZINC

I. — Résultats antérieurs

L'étude par analyse thermique différentielle du mélange des oxydes de chrome et de zinc a révélé un pic exothermique, à 650° C selon BHATTACHARYYA et RAMACHANDRAN (71), à 600° C selon SHIGEO NAGAUURA (72).

HUTTIG et coll. (73) ont montré qu'au cours de la combinaison de ces deux oxydes, il se produit d'abord une réaction superficielle, avant que n'apparaisse une pellicule de chromite. Cette pellicule s'épaissit et donne peu à peu les cristaux réguliers définitifs.

Selon LINDNER et AKERSTROM (74), le mécanisme de WAGNER (75), par diffusion des ions Cr^{3+} et Zn^{2+} avec des vitesses égales et de sens contraire, s'appliquerait à la formation de ZnCr_2O_4 . Pour HAUFFE et PSCHERA (76), par contre, l'étape déterminant la cinétique du processus serait la vaporisation de ZnO .

Dès 1935, JANDER et WEITENDORF (9) supposaient que cette réaction procédait, en présence d'oxygène, par formation intermédiaire de chromate se décomposant au fur et à mesure en chromite, mais ils ne poursuivaient pas l'étude de ce phénomène.

Le mécanisme et la cinétique de décomposition de ZnCrO_4 ne semblent pas avoir été étudiés. En accord avec BRITTON (77), nous pensons d'ailleurs que ce composé n'a jamais été isolé à l'état pur (voir chapitre I).

II. — Etude de la réaction à l'air

L'analyse thermique différentielle du mélange des deux oxydes a fait apparaître un seul pic, exothermique, d'amplitude moyenne, à 605° C, en bon accord avec les données de la littérature (71), (72).

Les isothermes de réaction à différentes températures sont données dans la figure 32 et présentent une allure nettement autocatalytique.

L'analyse radiocristallographique indique la formation du seul chromite ZnCr_2O_4 , dont le diagramme de diffraction X est celui mentionné dans les fichiers A.S.T.M. (39). Le phénomène catalytique lui a été attribué.

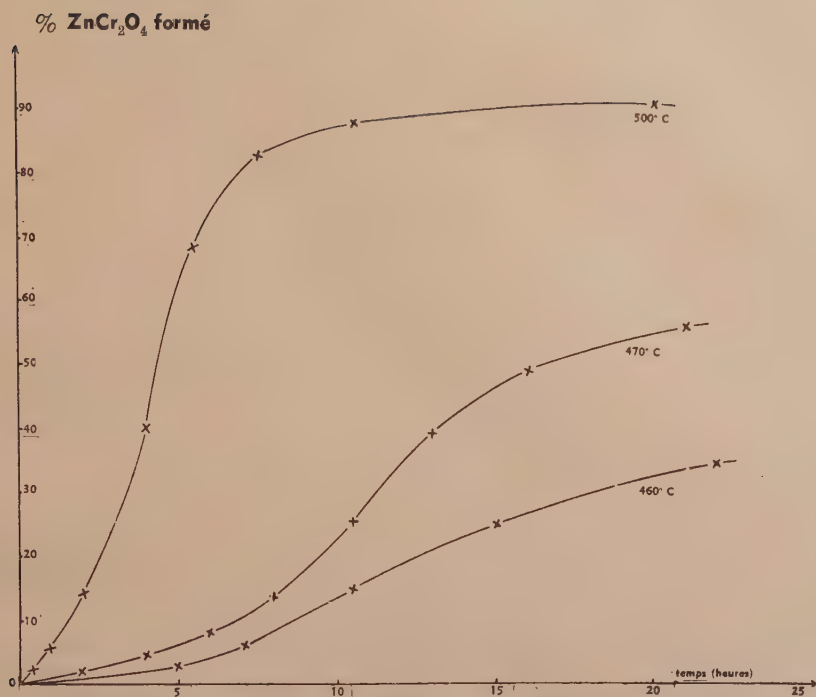


Figure 32. — Isothermes de réaction à l'air du mélange ZnO - Cr₂O₃

Pour confirmer cette hypothèse, ZnCr₂O₄, gris vert, a été préparé par décomposition sous vide d'un chromate basique de zinc, selon la méthode de HERTEL et VON HOLT (78), suivie d'un chauffage prolongé à 800° C sous vide de 10⁻⁵ mm de mercure, d'un lavage à l'acide chlorhydrique dilué bouillant, et enfin d'un séchage à l'étuve à 110° C. Il est bien cristallisé et titre 35,1 % en ZnO (théorie : 34,8) et 64,7 % en Cr₂O₃ (théorie : 65,2). 10 % de ce chromite ont été ajoutés, par broyage à la main dans un mortier d'agate, au mélange initial des deux oxydes.

Les courbes I et II de la figure 33 donnent les isothermes obtenues à 460° C en présence ou non de chromite au départ. On constate qu'en présence de chromite, la réaction est effectivement beaucoup plus rapide et n'est plus autocatalytique.

Les figures 34 a et b représentent les courbes d'oxydation, en fonction du temps, à 470 et 500° C, de Cr³⁺ en Cr⁶⁺, pour l'oxyde de chrome, seul ou mélangé à ZnO. Les courbes en pointillé reproduisent les isothermes de formation de ZnCr₂O₄ aux mêmes températures.

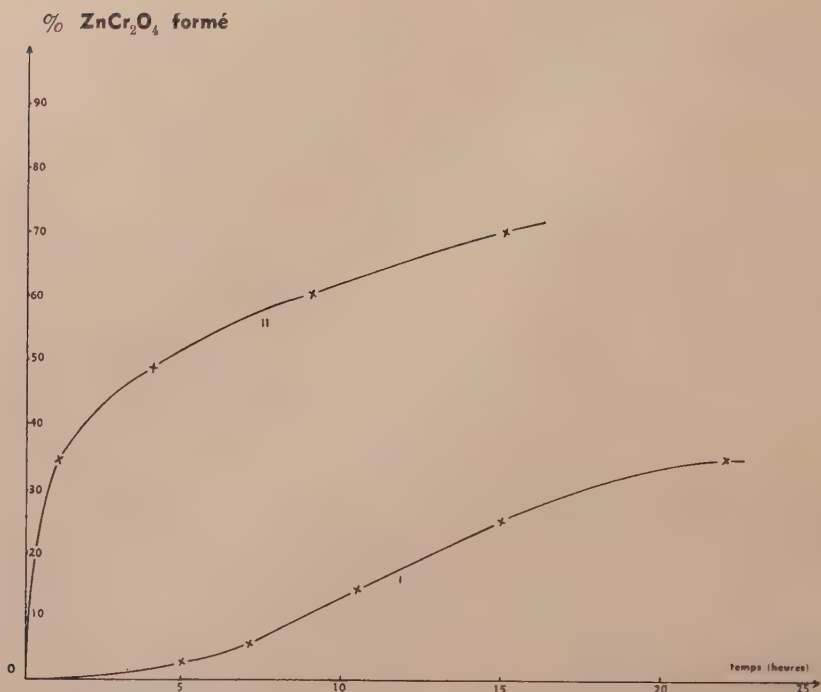


Figure 33. — Isothermes de réaction à l'air à 460°C du mélange $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ seul (courbe I) et en présence de 10 % de chromite (courbe II)

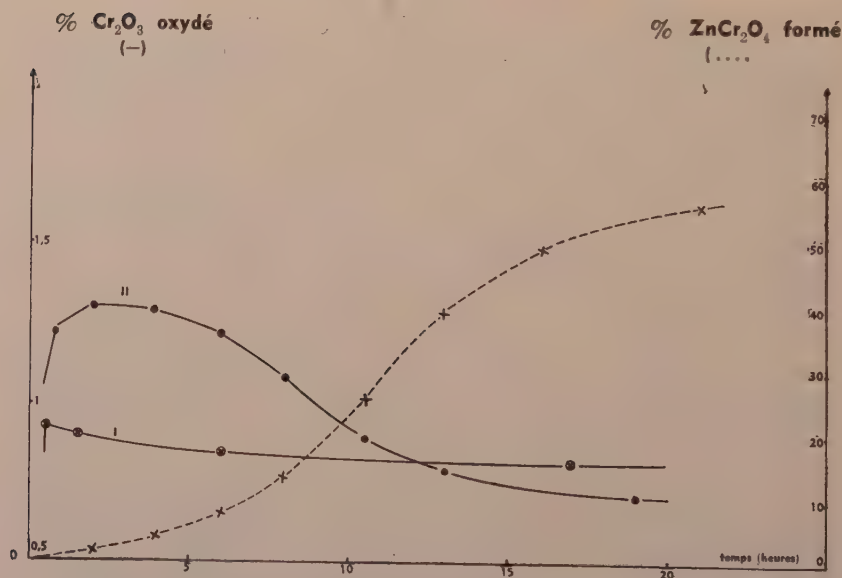


Figure 34 a. — Courbes d'oxydation à 470°C de Cr_2O_3 seul (courbe I) et mélangé à ZnO (courbe II). — Isotherme de réaction à 470°C (en pointillé)

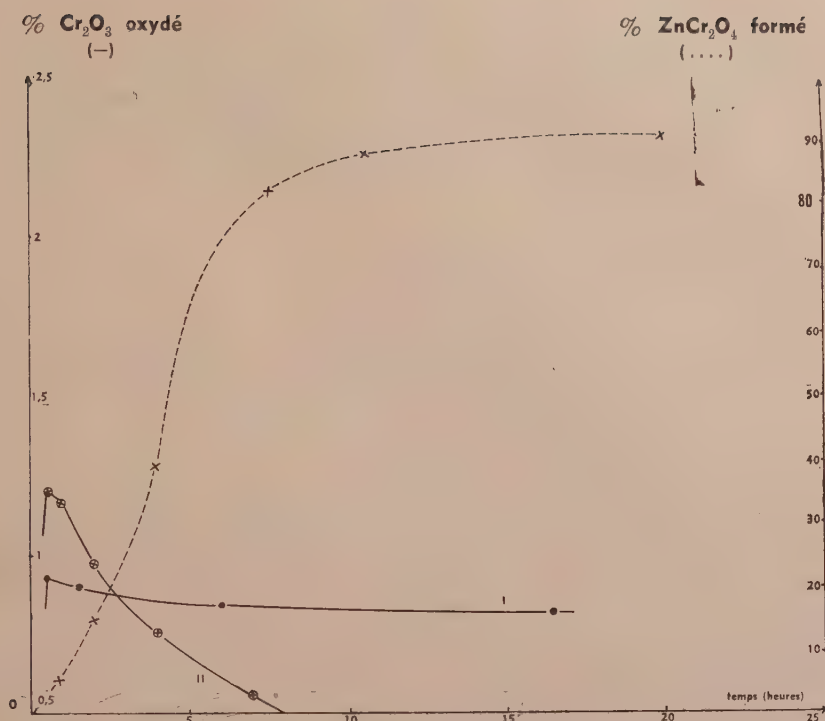


Figure 34 b. — Courbes d'oxydation à 500° C de Cr_2O_3 seul (courbe I) et mélangé à ZnO (courbe II) — Isotherme de réaction à 500° C (en pointillé)

On remarque qu'au début du chauffage, la teneur en chromate de l'oxyde pur et du mélange évolue presque de la même façon, puis diminue plus vite dans le système réactionnel au cours de la période d'autoaccélération.

Il est donc logique de penser que la synthèse de ZnCr_2O_4 fait intervenir la formation transitoire de chromate de zinc, ce qui confirme l'hypothèse de JANDER et WEITENDORF (9).

Nous retrouvons là un mécanisme du même type que ceux qui régissent les synthèses des chromites de magnésium et de cuivre.

Par analogie avec ce dernier cas, nous avons vérifié que la réaction de décomposition de ZnCrO_4 , décrit au chapitre I, qui commence vers 400° C, est catalysée par ZnCr_2O_4 . Par suite de l'insuffisance du degré de pureté de ce chromate, il n'a toutefois pas pu être établi si elle engendre ZnCr_2O_4 directement ou par l'intermédiaire d'un chromite basique du type $\text{Zn}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

III. — Etude de la réaction sous vide

La figure 35 donne les isothermes de réaction du mélange initial des oxydes de chrome et de zinc, sous vide de 10^{-5} mm de mercure, à diverses températures, après dégazage à 400°C jusqu'à poids constant.

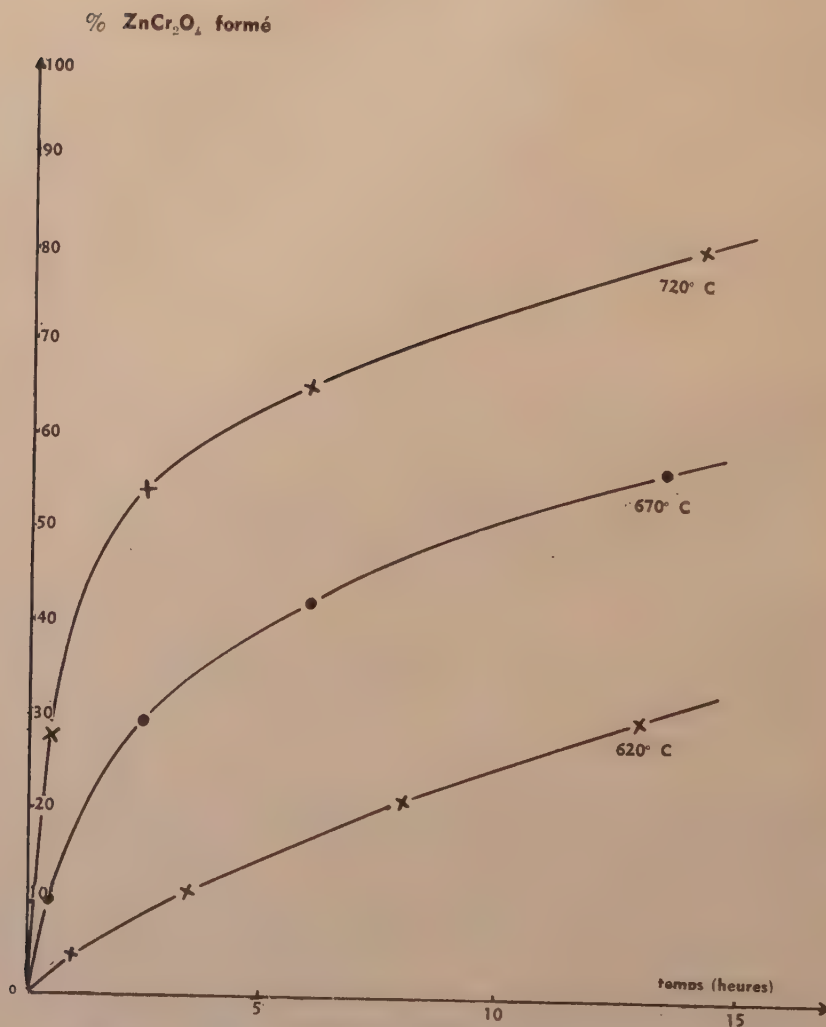


Figure 35. — Isothermes de réaction sous vide du mélange $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

D'après l'analyse radiocristallographique, le produit est le chromite ZnCr_2O_4 qui apparaît par combinaison directe des deux oxydes selon le schéma réactionnel :



puisque en l'absence d'oxygène, la formation de chromate est impossible.

On constate que la réaction n'est pas autoaccélérée, contrairement à ce qui a lieu à l'air, et qu'elle est beaucoup plus lente.

Ainsi, l'obtention d'un taux de transformation de 60 % en 5 heures de chauffage isotherme, exige une température de 500° C seulement à l'air, de 720° C sous vide.

Enfin, l'addition dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent de 10 % de ZnCr_2O_4 au mélange des deux oxydes, n'augmente pas sa réactivité sous vide.

IV. — Conclusion

La réaction entre Cr_2O_3 et ZnO engendre le chromite ZnCr_2O_4 à l'air et sous vide.

A l'air, elle procède par formation transitoire de chromate, est autocatalytique et accélérée par ZnCr_2O_4 .

Sous vide, elle se produit à température plus élevée, par combinaison directe des deux réactifs, présente des isothermes d'allure parabolique classique et n'est pas catalysée par ZnCr_2O_4 .

Ces résultats confirment que le caractère autoaccéléré de la synthèse des chromites, en présence d'oxygène, est dû à la réaction de décomposition de la phase chromate intermédiaire qui apparaît dans ces conditions.

B. — ETUDE DE LA SYNTHÈSE DU CHROMITE DE CADMIUM

I. — Etude de la réaction à l'air

KITTEL (44) a montré, par magnétochimie, que Cr_2O_3 et CdO se combinent entre 300 et 600° C.

Les isothermes de formation de CdCr_2O_4 par chauffage du mélange de ces deux oxydes, sont représentées sur la figure 36. On constate que le processus est autocatalytique.

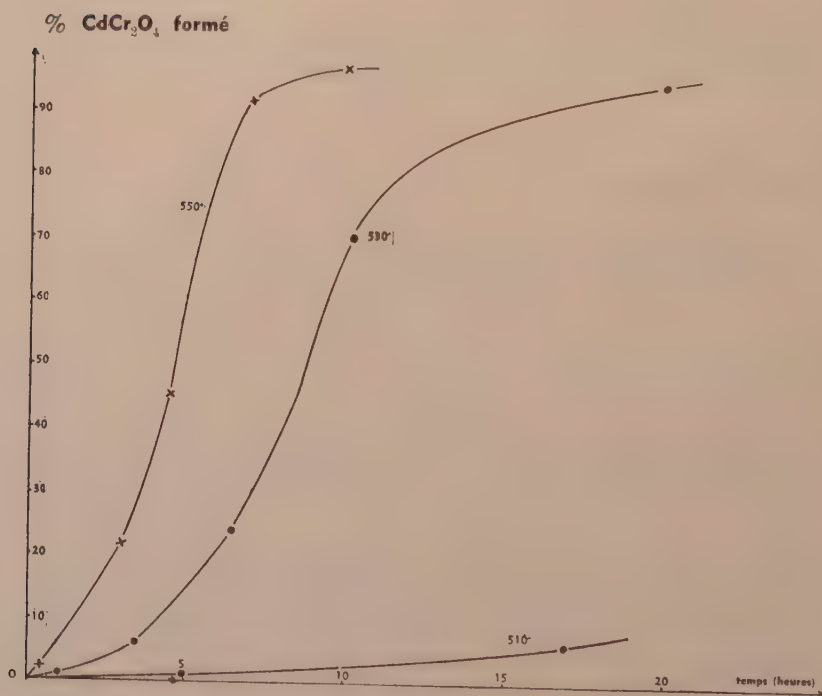


Figure 36. — Isothermes de réaction à l'air du mélange $\text{CdO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Les courbes de la figure 37 donnent la variation, avec le temps, à diverses températures, de la teneur du mélange réactionnel en chromate.

A 530° et 550° C, elle suit l'évolution déjà constatée pour d'autres systèmes, c'est-à-dire qu'elle subit une diminution rapide au moment de l'accélération de la formation du chromite.

Des courbes semblables à celles obtenues à 470 et 510° C n'ont par contre pas été observées pour les réactions étudiées jusqu'ici. Elles indiquent une formation importante de chromate, de l'ordre de 30 % en 20 heures de chauffage.

% Cr_2O_3 oxydé

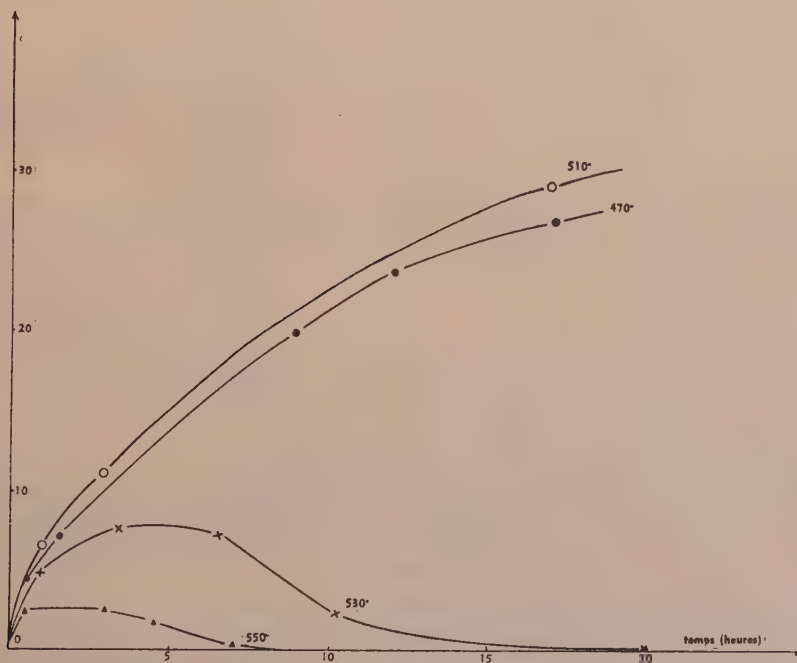


Figure 37. — Courbes d'oxydation à différentes températures de Cr_2O_3 mélangé à CdO

Nous avons cherché à identifier ce composé par analyse radiocristallographique. Les tableaux XII et XIII donnent les résultats obtenus pour des échantillons du mélange des deux oxydes chauffés respectivement 17 heures à 470° C et 15 heures à 550° C.

TABLEAU XII

Distances interréticulaires observées pour le mélange $\text{CdO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$
chauffé 17 heures à 470°C .

$d \text{ \AA}$	I/I_0	Origine
4,76	f	CdCrO_4
4,34	f	CdCrO_4
3,89	f	CdCrO_4
3,63	f	$\text{CdCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$
2,78	m	CdCrO_4
2,69	m	$\text{CdCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CdO}$
2,56	f	CdCrO_4
2,46	f	Cr_2O_3
2,33	m	CdO
2,17	f	$\text{CdCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$
1,95	f	CdCrO_4
1,84	f	CdCrO_4
1,80	f	Cr_2O_3
1,73	f	CdCrO_4
1,66	F	$\text{CdCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CdO}$
1,62	f	CdCrO_4
1,57	f	CdCrO_4
1,54	m	CdCrO_4
1,43	f	$\text{CdCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$
1,41	m	$\text{CdCrO}_4, \text{CdO}$
1,35	f	$\text{CdCrO}_4, \text{CdO}$
1,29	f	Cr_2O_3

TABLEAU XIII

Distances interréticulaires observées pour le mélange $\text{CdO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$
chauffé 15 heures à 550°C .

$d \text{ \AA}$	I/I_0	Origine
3,04	F	CdCr_2O_4
2,58	F	CdCr_2O_4
1,76	F	CdCr_2O_4
1,65	F	CdCr_2O_4
1,52	F	CdCr_2O_4
1,35	m	CdCr_2O_4
1,31	m	CdCr_2O_4

Dans le cas du chauffage à 470° C, il s'agit d'un mélange de Cr_2O_3 et CdO non combinés, et de CdCrO_4 dont la formation se trouve vérifiée, car ses raies coïncident avec celles du chromate décrit au chapitre I.

L'échantillon traité à 550° C est constitué de chromite CdCr_2O_4 dont les distances interréticulaires sont celles indiquées dans la littérature (39).

II. — Conclusion

La synthèse du chromite CdCr_2O_4 est un processus autocatalytique du même type que ceux déjà rencontrés.

Mais son étude permet de plus l'identification, par analyse radio-cristallographique, de la phase intermédiaire chromate dont l'existence est ainsi confirmée.

C. — ETUDE DE LA SYNTHÈSE DU CHROMITE DE NICKEL

I. — Résultats antérieurs

THOMASSEN (79) a trouvé que le seul produit de la réaction entre Cr_2O_3 et NiO est le chromite NiCr_2O_4 , dont HOLGERSSON (80) a étudié la structure par diffraction des rayons X. Selon LINDNER et AKERSTROM (74), le mécanisme de WAGNER (75) s'applique à cette réaction, tandis que pour HAUFFE et PSCHERA (76), la vaporisation de l'oxyde de chrome est l'étape déterminant la cinétique du phénomène.

La synthèse du chromite de nickel a encore été étudiée par FISCHBECK et EINECKE (81), ELLIOTT (82), GUERTLER (83), HEDVALL (84).

II. — Etude de la réaction

Nous avons étudié la réactivité du mélange initial des deux oxydes à l'air et sous vide de 10^{-5} mm de mercure, après dégazage à 500° C jusqu'à poids constant.

Il s'avère qu'elle est sensiblement la même, contrairement à ce qui a été observé pour les différents systèmes étudiés jusqu'ici.

L'analyse radiocristallographique montre que le produit est NiCr_2O_4 , dont les isothermes de formation à différentes températures sont données dans la figure 38. Elles présentent la forme parabolique habituelle des isothermes de réaction entre deux solides.

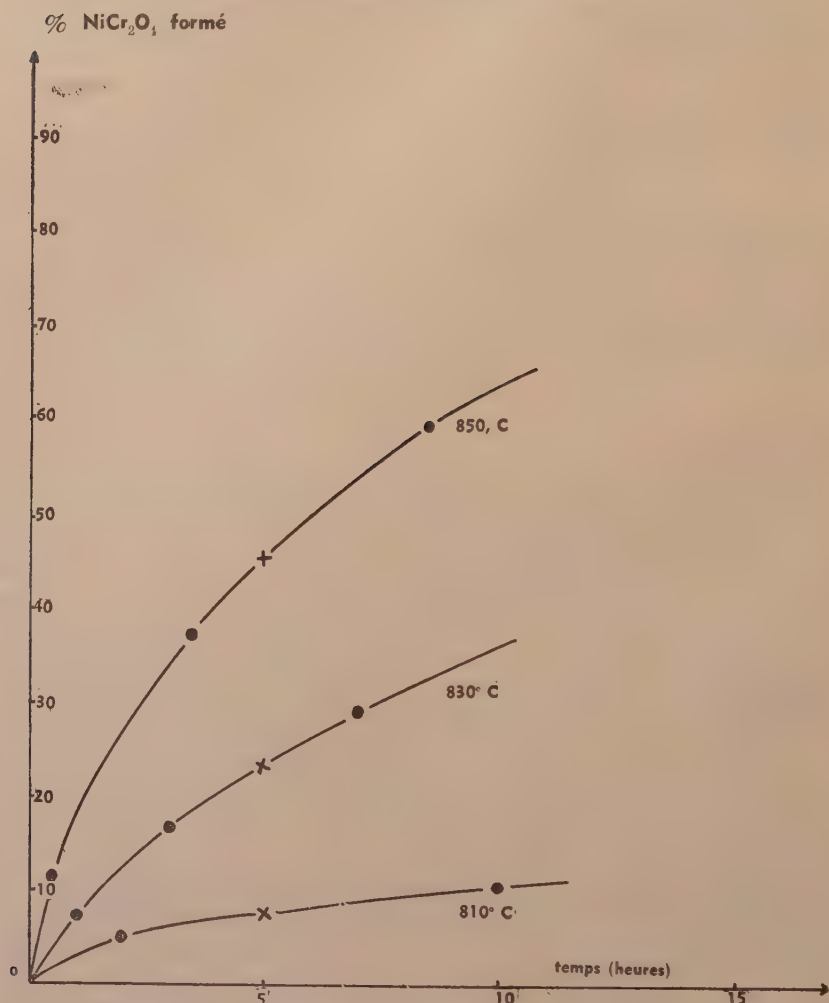
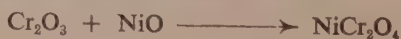


Figure 38. — Isothermes de réaction du mélange $\text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ à l'air et sous vide — ● : mesures à l'air — × : mesures sous vide

Les résultats précédents conduisent à admettre que la réaction a lieu, à l'air comme sous vide, selon le même schéma :



Ceci est logique car le chromate NiCrO_4 , se décomposant au-dessus de $1\,000^\circ\text{C}$ (voir chapitre I), ne peut pas engendrer de chromite dans le domaine de température, de 810 à 850°C , considéré. Il peut seulement se former, à l'air, mais cette réaction secondaire est certainement très limitée, puisque la présence de chromate aux côtés du chromite n'a pas été décelée par diffraction X.

III. — Conclusion

La synthèse du chromite NiCr_2O_4 a lieu par combinaison directe de Cr_2O_3 et NiO , à l'air et sous vide.

Elle n'est pas autoaccélérée et sa cinétique est la même dans ces deux atmosphères.

Ce résultat confirme la nécessité de la formation intermédiaire de chromate pour que la synthèse d'un chromite puisse être autocatalytique.

D. — REMARQUES SUR LES PHENOMENES DE TRANSPORT DE MATIERE QUI ONT LIEU AU COURS DE LA SYNTHÈSE DES CHROMITES

Selon COHN (85), la vitesse d'une réaction entre deux solides est déterminée par les facteurs suivants :

1) L'ordre dans lequel les phases susceptibles de se former apparaissent ;

2) Les processus qui ont lieu à la limite de séparation des phases et qui peuvent inclure :

- un transfert de matière d'une phase à l'autre,
- des réactions chimiques,
- la formation de germes et leur croissance ;

3) La diffusion dans la couche de produit réactionnel.

Deux cas limites sont possibles :

a) Les processus du type 2 sont très rapides, la diffusion est alors l'étape déterminante, c'est le cas le plus courant ;

b) La diffusion n'est pas l'étape la plus lente et l'influence des phénomènes d'interface est alors décisive.

Il se peut d'ailleurs que l'on passe du cas *b)* au cas *a)* en cours de réaction, l'importance de la diffusion sur la vitesse augmentant en même temps que la quantité de produit formé.

Ces considérations générales s'appliquent à la synthèse des chromites, celle du chromite de zinc par exemple.

Sous vide, elle satisfait au cas *a)*. A l'air, elle entre par contre dans la catégorie *b)*, sauf en fin de réaction où la diffusion est de nouveau prédominante.

La vitesse de cette réaction étant plus grande à l'air que sous vide, ceci conduit à admettre que les processus permettant la rencontre des réactifs sont facilités en présence d'oxygène.

Deux causes, susceptibles d'intervenir simultanément, semblent pouvoir rendre compte de ce phénomène.

D'une part, le chromite engendré à l'air, par décomposition du chromate, doit constituer une barrière moins rigide entre Cr_2O_3 et ZnO que celui formé par combinaison directe des deux oxydes.

D'autre part, la nature des particules migrantes ne serait pas la même à l'air que sous vide, si l'on s'en tient aux conclusions de travaux récents de SCHMALZRIED (86) sur des réactions du même type. Cet auteur a en effet montré que la synthèse des composés CoCr_2O_4 , Co_2TiO_4 et CoAl_2O_4 procède, sous courant d'azote, par diffusion des deux ions métalliques, tandis qu'à l'air, elle met en jeu un transport d'oxygène par la phase gazeuse.

E. — CONDITIONS DE GENERALISATION DU PHENOMENE D'AUTOCATALYSE A D'AUTRES REACTIONS ENTRE SOLIDES

Le phénomène d'autocatalyse, que nous avons mis en évidence dans la synthèse des chromites, ne semble pas avoir été antérieurement signalé dans des réactions du même type, et paraît susceptible d'être généralisé.

Le tableau XIV résume l'ensemble de nos résultats. Les conclusions obtenues permettent d'avancer qu'une réaction entre deux solides peut être autoaccélérée si les trois conditions suivantes sont remplies en même temps :

- 1) Elle procède en plusieurs étapes et fait intervenir un composé intermédiaire dont la décomposition engendre le produit final ;
- 2) La réaction de décomposition de cette phase intermédiaire est autocatalytique ;
- 3) Les processus de diffusion des réactifs ne constituent pas l'étape la plus lente du phénomène.

Il est logique de penser que la vérification de la première condition n'est pas limitée à la synthèse des chromites, car le mécanisme des réactions à l'état solide est le plus souvent complexe.

La deuxième condition peut être assez facilement satisfaite, les réactions de décomposition de solides étant généralement autocatalytiques.

La réalisation de la troisième condition doit être facilitée par l'emploi de réactifs très divisés mis en contact mécanique aussi bon que possible. On peut en effet supposer que l'importance des processus de diffusion dans un mélange intime de deux réactifs est moindre quand la taille moyenne de ses particules est de $0,02\ \mu$ environ seulement (c'est le cas dans notre étude) au lieu de $1\ \text{à}\ 10\ \mu$ (cas souvent rencontré dans la littérature).

TABLEAU XIV

Synthèse de	CuCr_2O_4	MgCr_2O_4	ZnCr_2O_4	CdCr_2O_4	NiCr_2O_4
Caractère cinétique à l'air	Autocatalytique	Autocatalytique très peu marqué	Autocatalytique	Autocatalytique	Autoinhibé (cas habituel)
Mécanisme à l'air	Formation transitoire de chromate	Formation transitoire de chromate	Formation transitoire de chromate	Formation transitoire de chromate mis en évidence par diffraction X	Combinaison directe de NiO et Cr_2O_3
Caractère cinétique de la décomposition du chromate	Autocatalytique	Autocatalytique très peu marqué	Autocatalytique	Autocatalytique	
Caractère cinétique de la synthèse du chromite sous vide		Autoinhibé	Autoinhibé		Autoinhibé
Mécanisme de la synthèse du chromite sous vide		Combinaison directe de MgO et Cr_2O_3	Combinaison directe de ZnO et Cr_2O_3		Combinaison directe de NiO et Cr_2O_3
Conclusion	Dans les conditions de notre étude, la synthèse d'un chromite est autoaccélérée lorsqu'elle fait intervenir, comme phase intermédiaire, un chromate dont la décomposition est autocatalytique.				

Résumé et conclusions générales

Ce mémoire entre dans le cadre des recherches sur la cinétique et le mécanisme des réactions entre solides.

Il rend compte de l'étude de la synthèse de quelques chromites, de formule $M\text{Cr}_2\text{O}_4$, par chauffage d'un mélange équimoléculaire d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et d'oxyde basique MO .

Nous avons employé des réactifs finement divisés et intimement mélangés, de façon à réduire l'importance des processus de diffusion, souvent prédominants dans les réactions de ce type.

Ces conditions expérimentales nous ont permis de mettre en évidence le caractère autocatalytique de la formation du spinelle, très marqué pour $M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$, peu apparent dans le cas de $M = \text{Mg}$, lorsqu'on opère en présence d'oxygène. Le mécanisme de réaction est alors souvent très complexe ; son étude a conduit à expliquer cette cinétique particulière par la formation intermédiaire de chromate.

Ce résultat nouveau a pour conséquence qu'une addition de chromite au mélange initial des deux oxydes, abaisse la température de début de réaction et augmente très nettement la réactivité, si $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ ou Cd .

Sous vide, les réactions de formation des mêmes chromites ne sont pas autoaccélérées et sont considérablement ralenties, sauf pour $M = \text{Cu}$, mais dans ce dernier cas, il se forme du chromite cuivreux. Le seul processus susceptible d'intervenir alors est la combinaison directe des oxydes Cr_2O_3 et MO dont la vitesse est contrôlée par un phénomène de diffusion ; de ce fait, elle est autoinhibée.

Nos interprétations ont été confirmées par l'étude de la synthèse du chromite de nickel. Cette réaction, ne faisant pas intervenir le chromate, procède de la même façon à l'air que sous vide, et n'est pas autocatalytique.

Enfin, nous avons défini les conditions de généralisation du phénomène d'autocatalyse à d'autres réactions entre solides.

Nous pensons que nos résultats seraient avantageusement étayés :

— d'une part, par une étude cinétique de la synthèse d'autres chromites, de la série des alcalinoterreux, par exemple,

— d'autre part, par une étude approfondie de la catalyse d'une réaction autoaccélérée particulière et de l'influence :

- du mode de préparation du catalyseur,
 - de ses conditions d'addition au système réactionnel,
 - de sa concentration.
-

Bibliographie

1. M.M. PAVLYUCHENKO. — *J. Chim. phys. U.R.S.S.*, 1949, 23, 800.
2. B.V. EROFEEV. — *Inst. Chim. phys. Acad. Sci. B.S.S.R.*, 1959, 7, 13.
3. G.V. SAKOVITCH, B.V. BOLDYREV. — *J. Chim. phys. U.R.S.S.*, 1958, 32, 2, 298.
4. J.V. CVETKOV. — *Kinet. i. Kataliz, S.S.S.R.*, 1961, 2, 6, 828.
5. S. SKRAMOVSKY, F. FORSTER, G.F. HUTTIG. — *Z. phys. Chem.*, 1934, B 25, 1.
6. M. VOLMER, G. SEYDEL. — *Z. phys. Chem.*, 1937, A 179, 153.
7. R.N. PEASE, H.S. TAYLOR. — *J. am. chem. Soc.*, 1921, 43, 2179.
A.T. LARSON, F.E. SMITH. — *J. am. chem. Soc.*, 1925, 47, 346.
8. M.M.PAVLYUCHENKO, Y.S. RUBINCHIK. — *J. appl. Chem. U.R.S.S.*, 1951, 24, 751.
W. BOND. — *J. phys. Chem.*, 1962, 66, 9, 1573.
9. W. JANDER, K.F. WEITENDORF. — *Z. Elektrochem.*, 1935, 41, 7 a, 435.
10. P. PASCAL. — *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson et Cie, Paris, 1959, T. 14, p. 187.
11. G. NAESER, W. SCHOLZ. — *Ber.*, 1962, 39, 5, 280.
12. R. BACHELARD. — *Thèse*, Lyon, 1959.
13. P. TURLIER. — *Thèse*, Lyon, 1959.
14. J.L. WEILL. — *Thèse*, Lyon, 1960.
15. Ch. MAZIERES. — *Thèse*, Paris, 1960.
16. P. LAKODEY. — *Thèse*, Lyon, 1958.
17. P. ENGELHARD. — *Thèse*, Lyon, 1959.
18. B. CLAUDEL. — *Thèse*, Lyon, 1962.

19. J.A. HEDVALL. — *Einführung in die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1952, p. 107.
20. W.E. GARNER. — *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955, p. 297.
21. G. CHARLOT. — *Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 715.
22. Ibid., p. 776.
23. Ibid., p. 970.
24. Ibid., p. 644.
25. Ibid., p. 806.
26. R. LYDEN. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1935, 223, 28.
27. G. CHARLOT. — *Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1955, p. 493.
28. R. ANTOLINI. — *Thèse*, Lyon, 1961.
29. G. SANDSTEDT, E. ROBENS. — *Chem. Ingr. Tech.*, 1960, 6, 413.
30. H.W. KOHLSCHUTTER. — *Z. phys. Chem.*, 1934, 170 A, 300.
31. Mme M. DOMINE-BERGES. — *C.R. Acad. Sci.*, 1949, 228, 1435.
32. J. DEREN, J. HABER, A. PODGORECKA. — *J. Catalysis*, 1963, 2, 3, 161.
33. J. TURKEVICH, H. FEHRER, H.S. TAYLOR. — *J. am. chem. Soc.*, 1941, 63, 1129.
34. L. PASSERINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, 60, 544.
G. ZACHARIASEN. — *Skrefter Norske Videnskaps Acad. Oslo*, I, Matemat. Naturs. Klasse, 1928, 7.
35. M. PETITJEAN. — *Thèse*, Lyon, 1955.
36. R. FRICKE, J. KUBACH. — *Z. Elektrochem.*, 1949, 53, 76.
37. L. WOHLER, A. FOSS. — *Z. Elektrochem.*, 1906, 12, 781.
38. H. ROBERTS, F. SMYTH. — *J. am. chem. Soc.*, 1920, 42, 2582.
39. *X Ray Powder Data*, Am. Soc. Test. Mater., Philadelphie, 1961.
40. S.H. BRIGGS. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1908, 56, 246.
41. A.E. HILL, G.C. SOTH, J.E. RICCI. — *J. am. chem. Soc.*, 1940, 62, 7, 2131.
42. G. HENRICH. — *Z. Elektrochem.*, 1954, 58, 3, 183.
43. K. BRANDT. — *Ark. Kem. Mineralogi och Geologi*, 1944, 17 A, 6, 1.
44. H. KITTEL. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1935, 222, 1.
45. S.K. BHATTACHARYA, V.S. RAMACHANDRAN. — *Advances in Catalysis*, Academic Press Inc., New-York, 1957, T. 9, p. 114.

46. H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1962, 254, 2990.
47. J.D. STROUPE. — *J. am. chem. Soc.*, 1949, 71, 569.
48. L.P. WOHLER. — *Z. phys. Chem.*, 1908, 62, 440.
49. R. SCHUFFENECKER, Y. TRAMBOUZE, M. PRETTRE. — *Ann. Chim.*, 1962, 7, 3-4, 127.
50. H. ADKINS, R. CONNOR. — *J. am. chem. Soc.*, 1931, 53, 1092.
51. E.G. PROUT, F.C. TOMPKINS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1944, 40, 488.
52. H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1962, 255, 1924.
53. C.D. HODGMAN, R.C. WEAST, S.M. SELBY. — *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing C°, Cleveland, 1955-56, p. 1691.
54. H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE. — *Abstracts of XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Londres, 1963, BD 2-31, p. 388.
55. M. EBELMEN, *Ann. Chim. phys.*, 1851, 33, 44.
56. Th. MEYER, G.F. HUTTIG. — *Z. Elektrochem.*, 1935, 41, 7 a, 429.
57. Z.G. SZABO, F. SOLYMOSI. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1959, 301, 225.
58. M. HAMELIN. — *Rev. Mét.*, 1950, 4, 324.
59. S. HOLGERSSON. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, 192, 123.
60. G. PARRAVANO. — *J. am. chem. Soc.*, 1952, 74, 4, 6123.
61. A. BIELANSKI, J. DEREN, Z. BARUTOWICZ. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1960, 305, 169.
62. A. BIELANSKI, J. DEREN, E. DUCZYMINSKA. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1962, 316, 75.
63. G. VIARD. — *C.R. Acad. Sci.*, 1889, 109, 142 ; 1891, 112, 1003.
64. M.R. NAYAR, H.E. WATSON. — *J. indian Inst. Sci.*, 1924, 7, 53.
65. M. GROGER. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1912, 76, 30.
66. I. RYSS, Mme OURITSKA. — *Conf. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1934, 4, 213.
67. W.R. NICHOLS. — *Amer. J. Sci.*, 1869, 2, 16.
68. N. KURAKU. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1942, 63, 1147.
69. H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1963, 257, 2473.
70. H. CHARCOSSET, P. TURLIER, Y. TRAMBOUZE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 258, 184.

71. S.K. BHATTACHARYA, V.S. RAMACHANDRAN. — *J. Sci. Ind. Research India*, 1952, 11 B, 550.
72. SHIGEO NAGAURA. — *Nippon Kagaku Zasshi*, 1956, 77, 1492.
73. G.F. HUTTIG, S. CASSIRER, E. STROTZER. — *Z. Elektrochem.*, 1936, 42, 215.
- G.F. HUTTIG, H. THEIMER. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1941, 246, 51.
74. R. LINDNER, A. AKERSTROM. — *Z. physik Chem.*, 1956, 6, 3-4, 162.
75. C. WAGNER. — *Z. physik Chem.*, 1937, B 34, 309.
76. K. HAUFFE, K. PSCHERA. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1950, 262, 147.
77. H. BRITTON. — *J. Chem. Soc.*, 1926, 1, 134.
78. E. HERTEL, H. VON HOLT. — *Z. physik Chem.*, 1935, 28 B, 393.
79. L. THOMASSEN. — *J. am. chem. Soc.*, 1940, 62, 1134.
80. S. HOLGERSSON. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, 204, 382.
81. K. FISCHBECK, S. EINECKE. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1927, 167, 21.
82. W. ELLIOT. — *Magnetic Combinations*, Göttingen, 1862.
83. R. GUERTLER. — *D.R.P. 182200*, 1907.
84. J.A. HEDVALL. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1915, 93, 313.
85. G. COHN. — *Chem. Rev.*, 1948, 42, 527.
86. H. SCHMALZRIED. — *Z. phys. Chem.*, 1962, 33, 111.
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

« Création et étude des défauts de réseau dans les solides ».

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE, C. EYRAUD, S.-J. TEICHNER,
Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 2 mars 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

Tables des matières

INTRODUCTION	13
CHAPITRE I. — Techniques expérimentales. Préparation et propriétés physicochimiques des produits de départ.	
A. — Techniques expérimentales	17
I. — Technique de mélange des oxydes	17
II. — Analyse thermique différentielle	18
III. — Analyse radiocristallographique	18
IV. — Traitements thermiques des mélanges d'oxydes..	18
V. — Analyses chimiques	19
VI. — Analyse thermogravimétrique	22
B. — Préparation et propriétés physicochimiques des produits de départ	25
I. — Oxyde de chrome	26
II. — Oxydes basiques MO	26
III. — Chromates neutres MCrO_4	29
CHAPITRE II. — Etude de la réaction entre l'oxyde chromique et l'oxyde cuivrique.	
A. — Etude physicochimique de la réaction	31
I. — Mélange oxyde de cuivre-oxyde de chrome amorphe	31
1) Etude en montée linéaire de température de $10^\circ/\text{mn}$	31
2) Etude à temps de réaction constant et à différentes températures	33
II. — Mélange oxyde de cuivre-oxyde de chrome cristallisé	34
1) Etude en montée linéaire de température de $10^\circ/\text{mn}$	34
2) Etude à temps de réaction constant et à différentes températures	34
III. — Influence de la nature de l'atmosphère.....	37
B. — Etude cinétique de la synthèse du chromite cuivrique..	37
I. — Aspect microscopique des produits	38
II. — Isothermes de réaction	39
III. — Influence d'une addition de chromite de cuivre..	40
IV. — Influence du cuivre formé <i>in situ</i>	41
V. — Energie d'activation de la réaction	43
VI. — Interprétation des résultats	46
VII. — Etude de la décomposition thermique du chromate de cuivre	47
VIII. — Conclusion	53

CHAPITRE III. — Etude de la réaction entre l'oxyde chromique et la magnésie.

A. — Résultats antérieurs	54
I. — Combinaison des deux oxydes	54
II. — Décomposition du chromate de magnésium.....	55
III. — Conclusion	56
B. — Etude de la décomposition thermique du chromate de magnésium	56
I. — Décomposition à l'air du chromate seul.....	56
II. — Influence des produits de la réaction et de l'oxyde chromique	60
III. — Décomposition sous vide de 10^{-5} mm de mercure.	62
IV. — Vérification du mécanisme proposé	63
V. — Conclusion	65
C. — Etude de la synthèse du chromite de magnésium.....	65
I. — Aspect microscopique des produits	65
II. — Etude de la réaction à l'air	66
III. — Etude de la réaction en l'absence d'oxygène....	70
IV. — Conclusion	70

CHAPITRE IV. -- Etude de la réaction entre l'oxyde chromique et les oxydes de zinc, cadmium et nickel. Remarques générales..

A. — Etude de la synthèse du chromite de zinc.....	72
I. — Résultats antérieurs	72
II. — Etude de la réaction à l'air	72
III. — Etude de la réaction sous vide	76
IV. — Conclusion	77
B. — Etude de la synthèse du chromite de cadmium.....	78
I. — Etude de la réaction à l'air	78
II. — Conclusion	81
C. — Etude de la synthèse du chromite de nickel	81
I. — Résultats antérieurs	81
II. — Etude de la réaction	81
III. — Conclusion	83
D. — Remarques sur les phénomènes de transport de matière qui ont lieu au cours de la synthèse des chromites.....	83
E. — Conditions de généralisation du phénomène d'autocatalyse à d'autres réactions entre solides	85
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	87
BIBLIOGRAPHIE	89

IMPRIMERIE SIBILAT
32, RUE MOLIÈRE LYON - 6^e

DÉPOT LÉGAL :
- 2^e TRIMESTRE 1964 -
